



Universidade do Minho



O Futuro dos Têxteis: A Nanotecnologia e a Biotecnologia ao Serviço dos Materiais Fibrosos

Dr. Andrea Zille





- Estamparia digital



Baixo consumo de água. Possibilidade de produção “on demand”

- Sensores baseados em fibras e circuitos integrados nos tecidos

Sensores



Temperatura , humidade e tensão/deformação



Monitorização ECG



- *e*-textiles /*i*-garments



EPI prototype with the different modules integrated

On the T-shirt: Node 1- Heart rate Textile sensor; Node 2- Sweat Textile sensor

On the Jacket and pants: Node 4-Heat flux and temperature sensor; Node 5- CO and CO₂ Sensor; Node 6- Inertial sensor; Node 7-PAPs Personal Alarm for Protection and Safety; Gateway- GPS Module and Temperature Sensor

- Produtos de fibras avançadas

Cuecas reutilizáveis para incontinentes

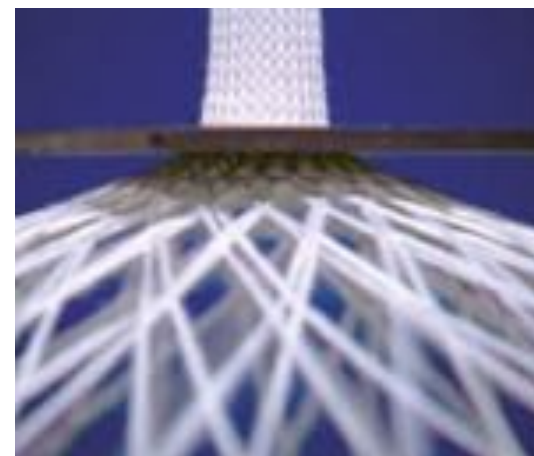


Patentes:

WO 2011/108954 A1

PCT/PT2012/00022

- Produtos de fibras avançadas

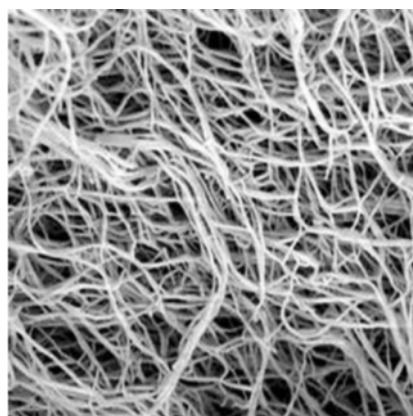


Prótese vasculares baseadas em fibras entrelaçadas

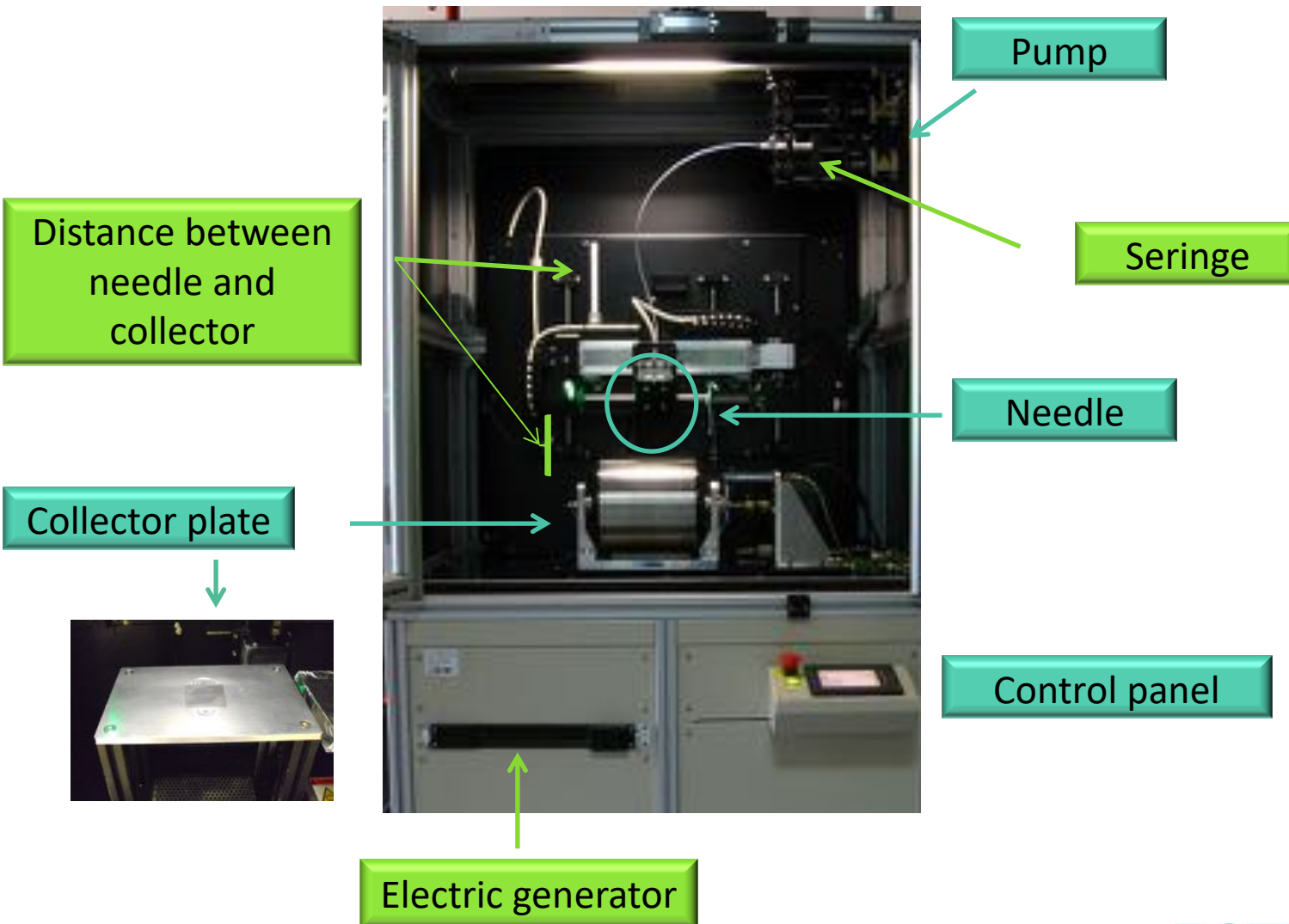
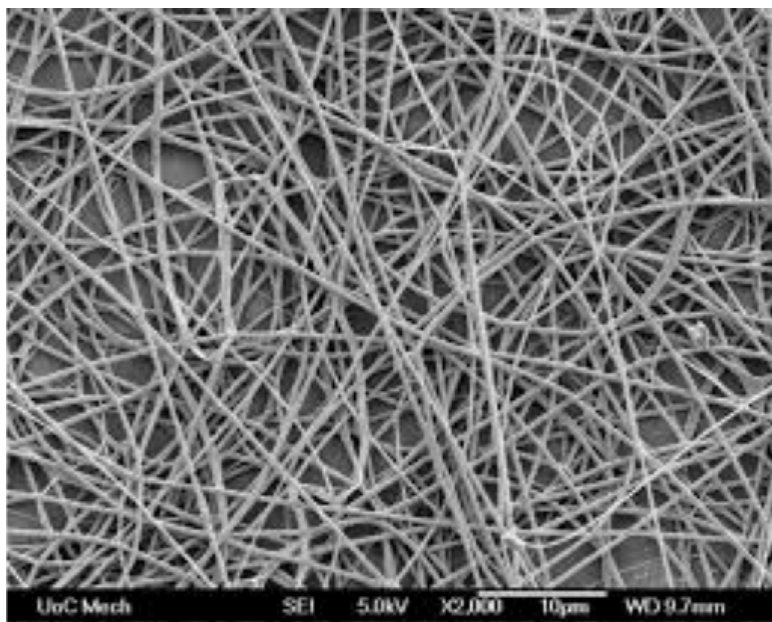
Patente WO/2009/141715 A2

- Produtos de fibras avançadas

Nanocellulosa bacteriana



- Electrospinning



- Compositos de fibras avançadas

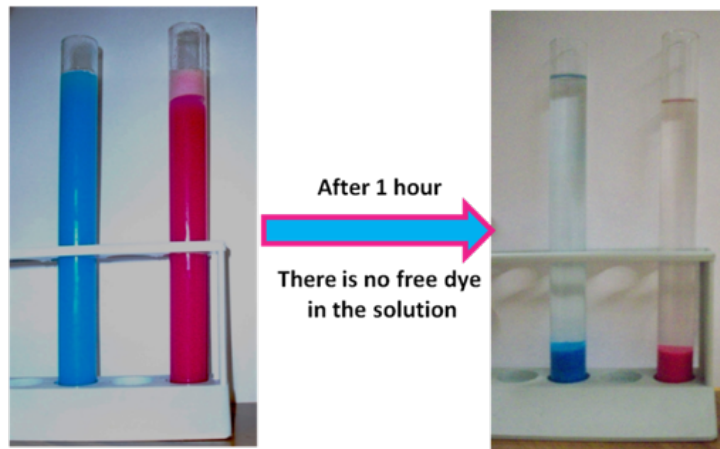
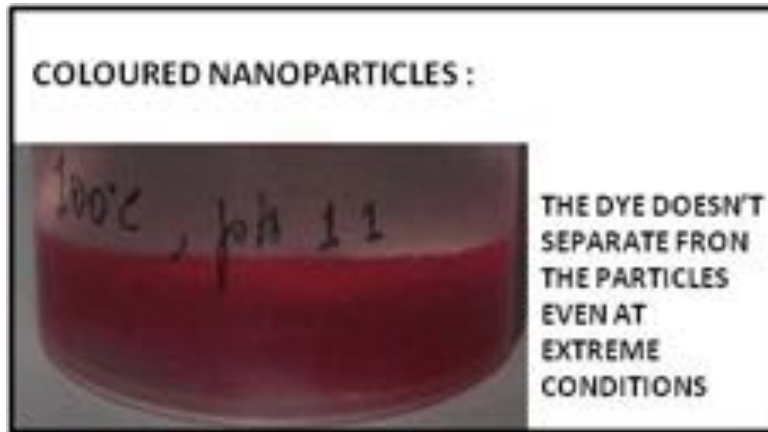


Tecnologias de fibras industriais

- **Biotecnologia aplicada aos têxteis**



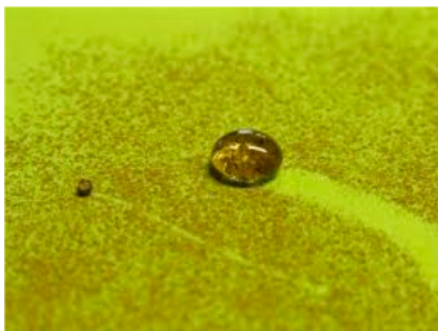
- Nanocapsulas, nanoparticulas e nanoacabamentos



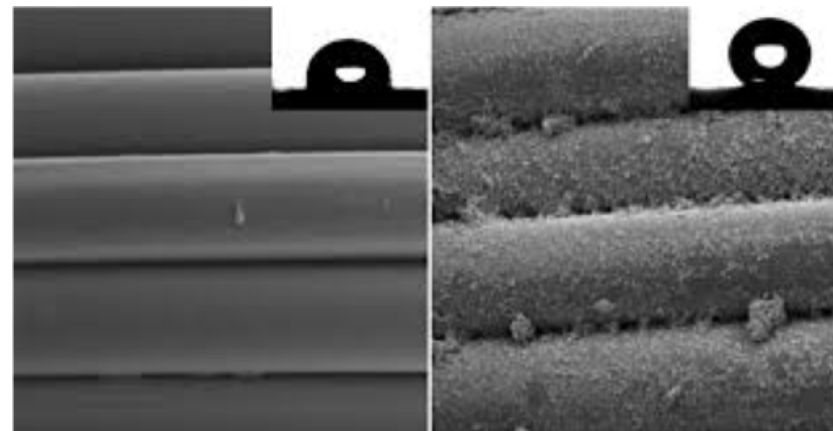
- Nanocapsulas, nanopartículas e nanoacabamentos

Self Cleaning textiles

Abordagem passiva. Efeito lotus

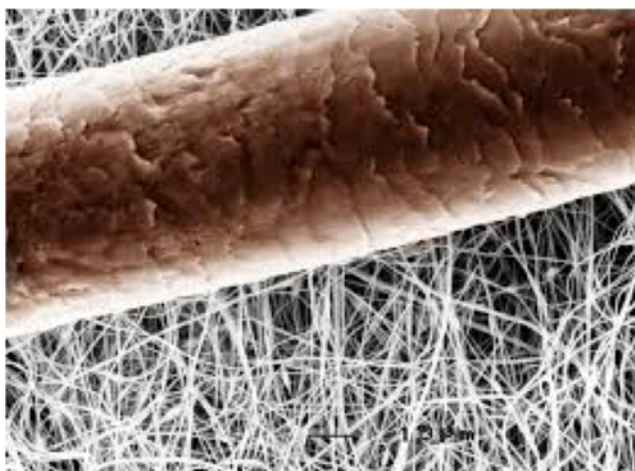
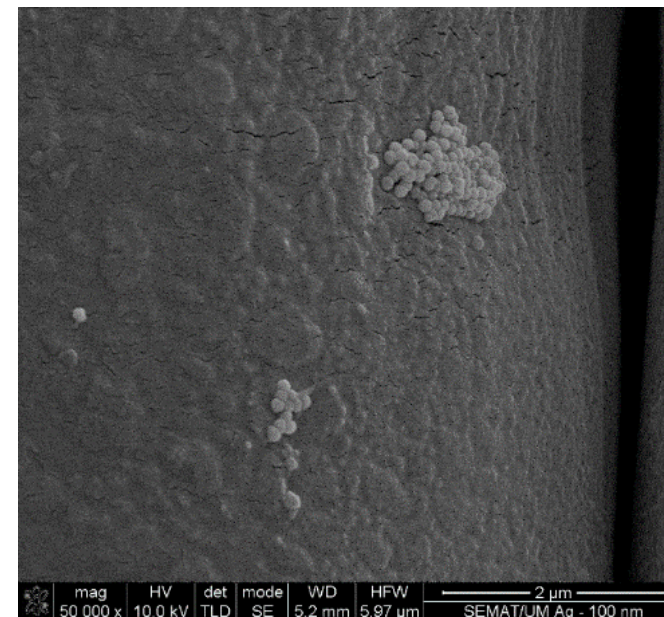
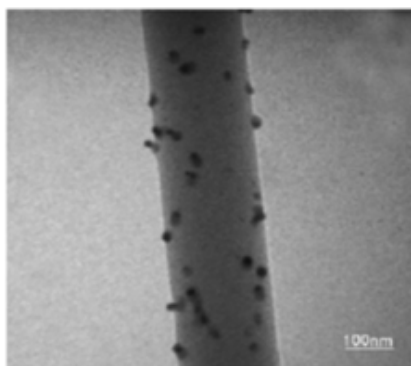
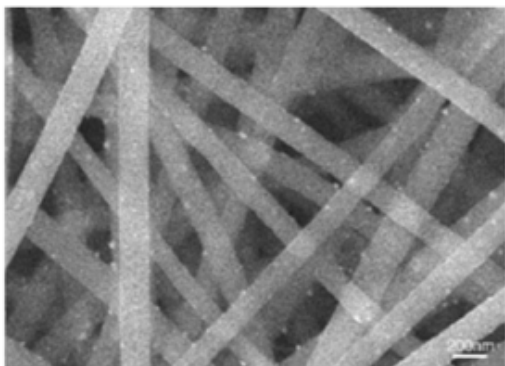


Abordagem ativa. TiO₂

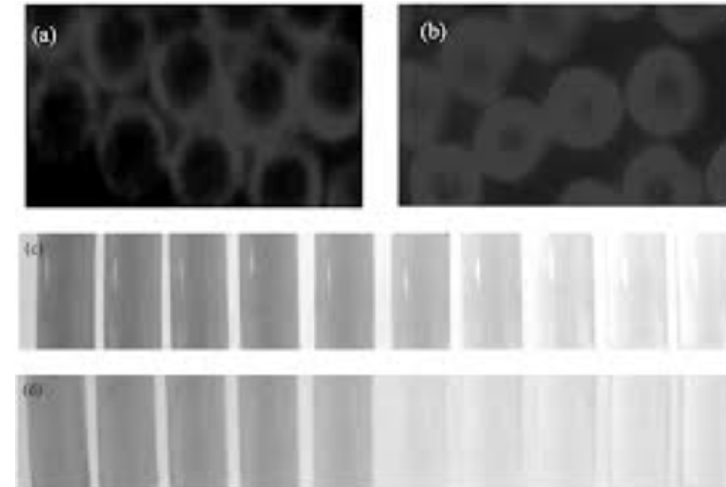


- Nanocapsulas, nanopartículas e nanoacabamentos

Textêis antimicrobianos

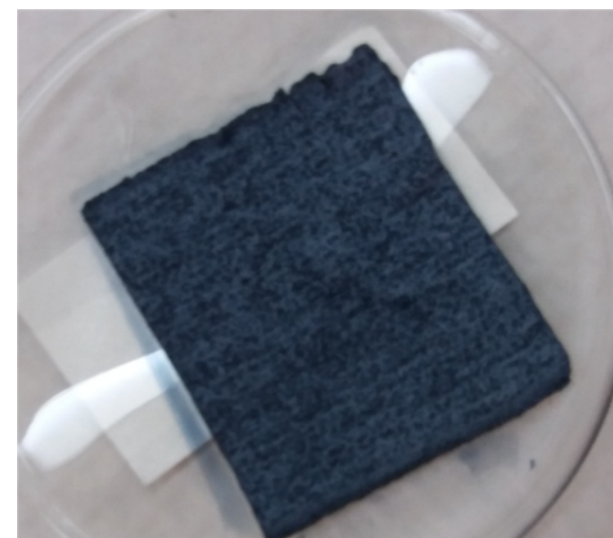
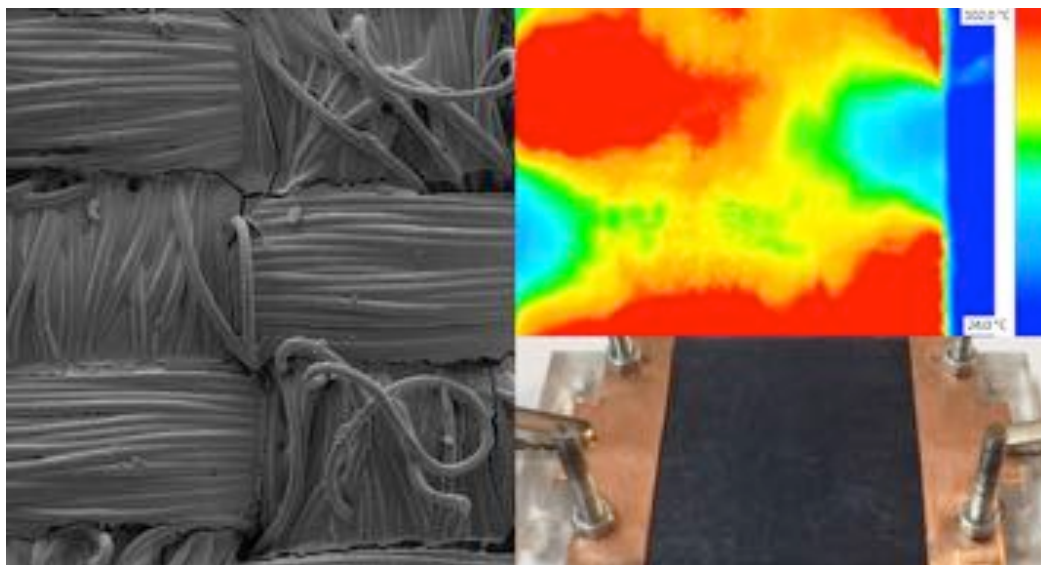


- Superfícies ativadas por plasma

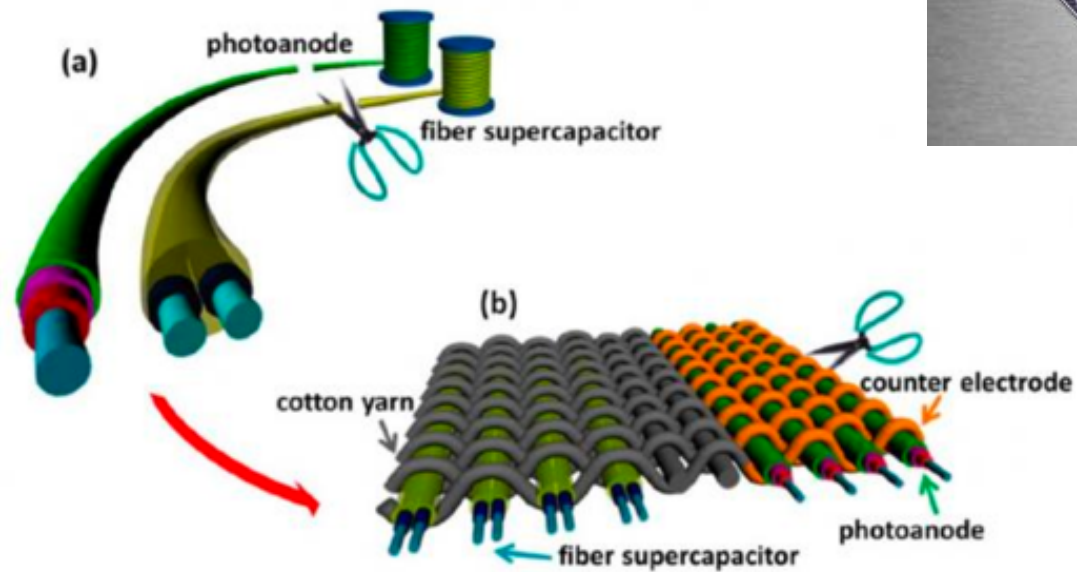
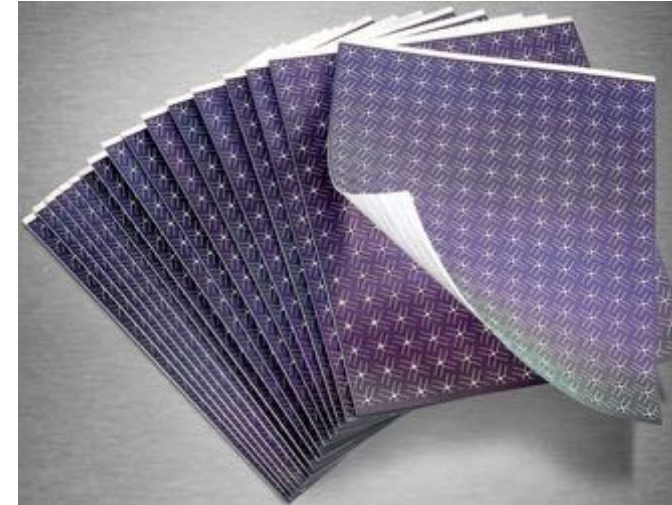
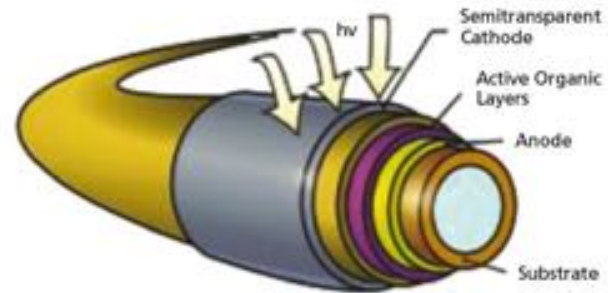


- Melhorias no tingimento
- Funcionalização e polimerização de tecidos e fibras de uso medico
- Limpeza e esterilização
- Aumento adesividade superficial

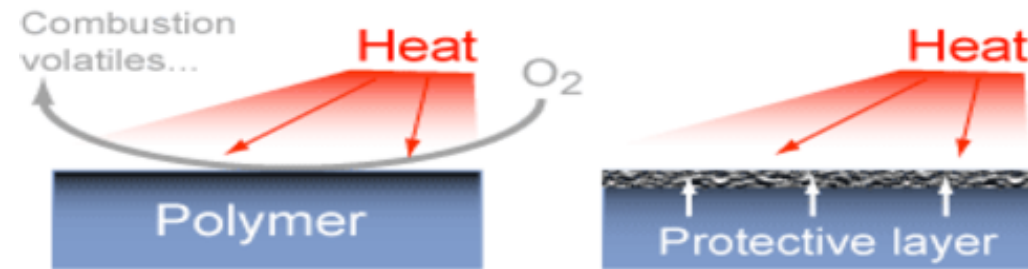
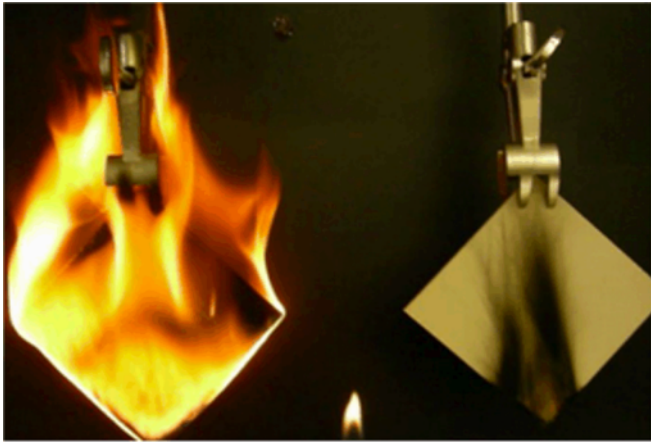
- Tecidos para autoaquecimento



- Fibras para células solares e supercapacitores flexíveis

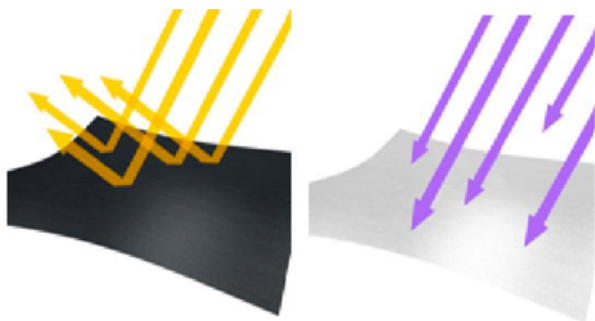


- Texteis com nanoacabamentos antichama



- Nanoargilas
- Nanotubos de carbono

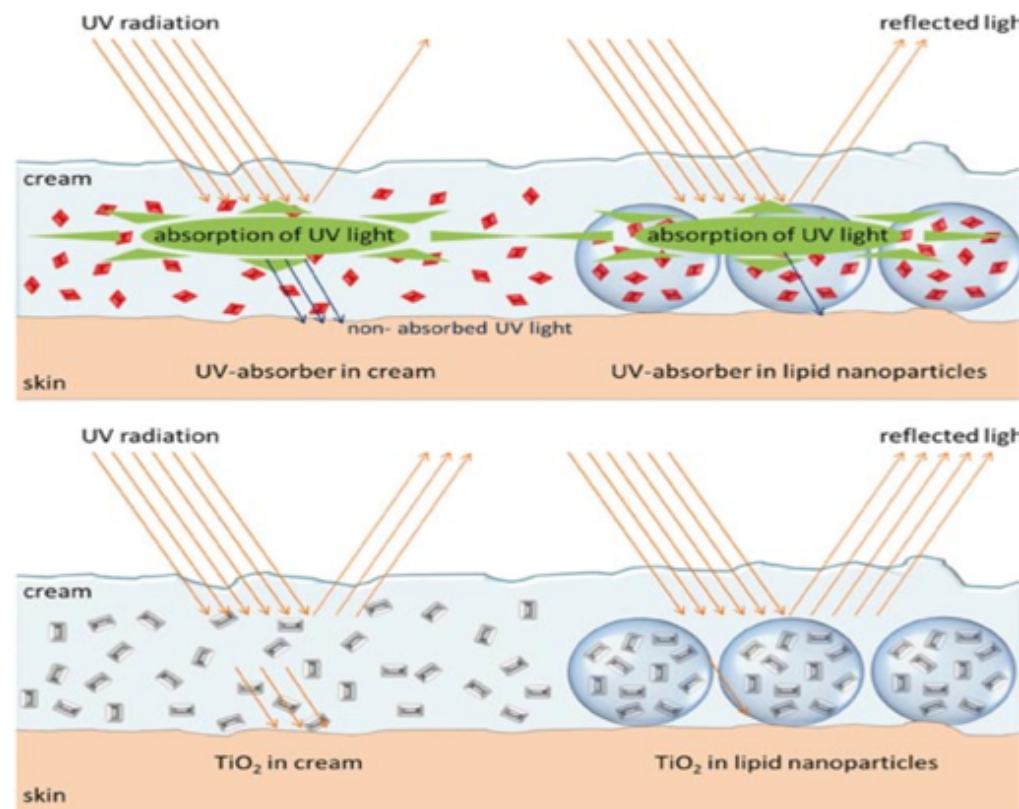
- Proteção UV



Sun Reflector

UV Protector

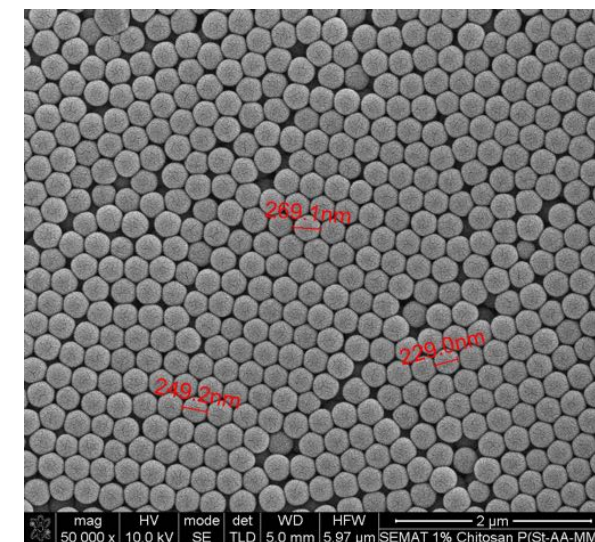
- Nanopartículas de ZnO
- Nanopartículas de TiO₂



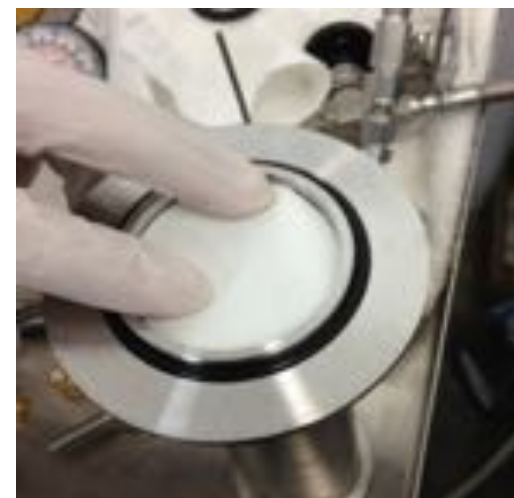
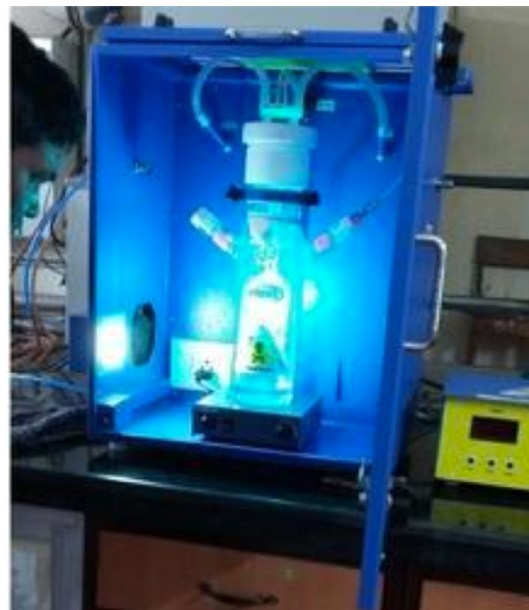
- Cores estruturais e biomimética



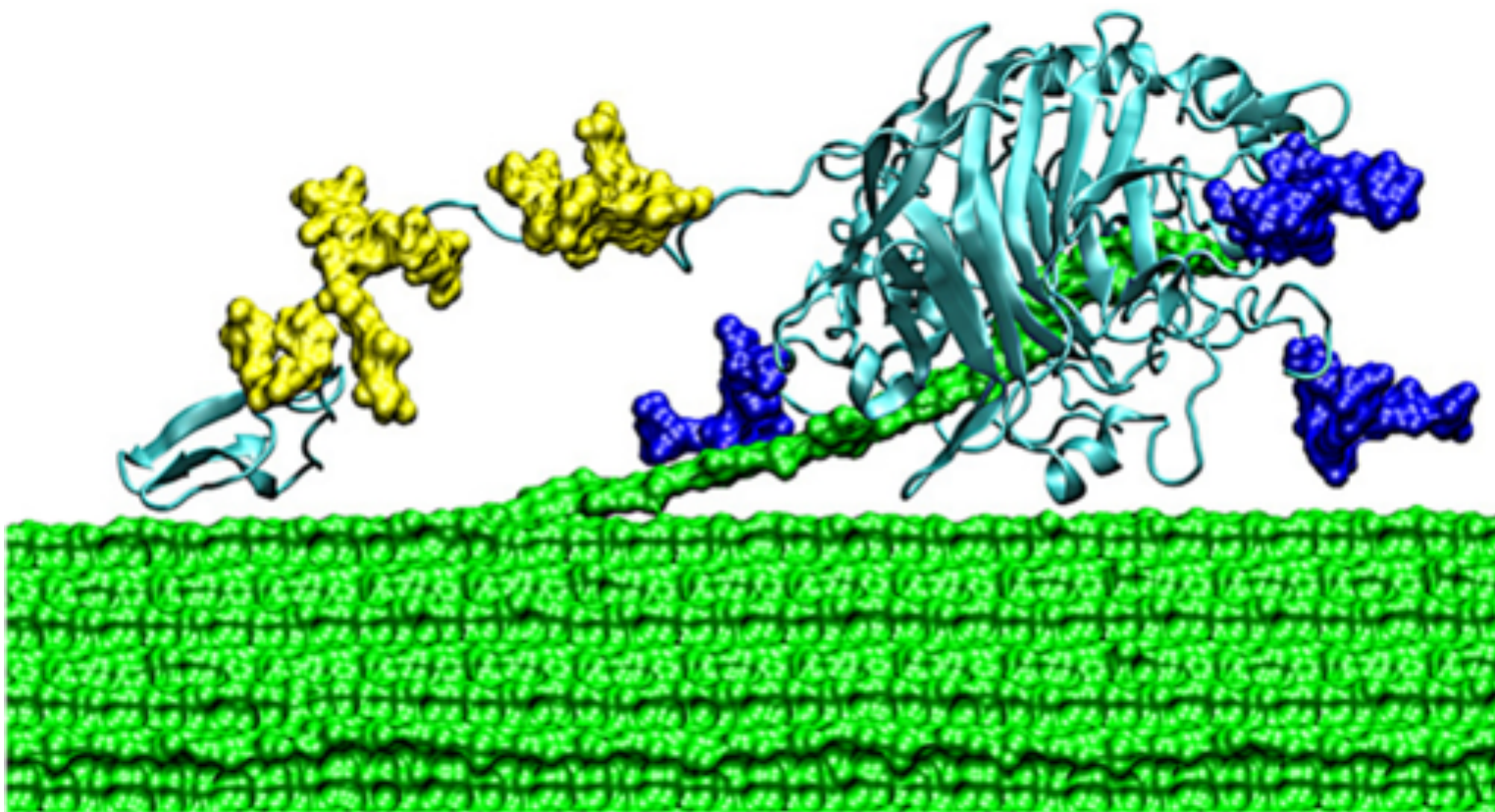
- Efeito asa de borboleta. Opalescência.
- Tingimento do algodão com nanopartículas de ouro



- Tratamento de efluentes



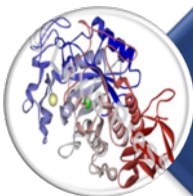
TÉCNICAS DE FUNCIONALIZAÇÃO BIOLÓGICA DE TÊXTEIS



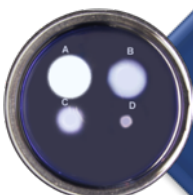
A BIOTECNOLOGIA NO CONTEXTO DOS MATERIAIS TÊXTEIS



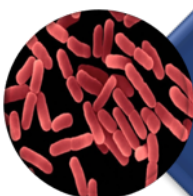
Já há 2000 anos micróbios eram utilizados como auxiliares na maceração das fibras (retting).



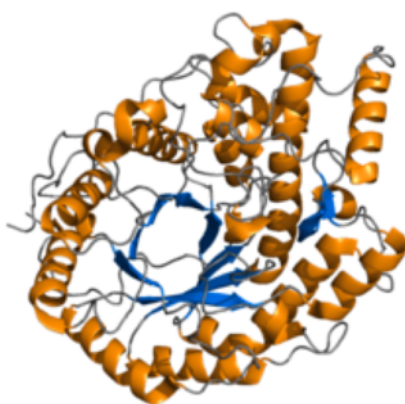
No início do século XX extratos de malte de cevada contendo a enzima amilase eram utilizados como agentes de descolagem (desizing).



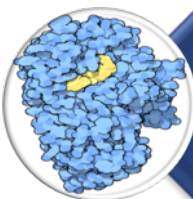
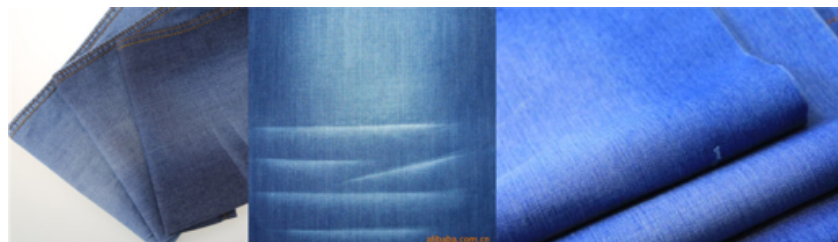
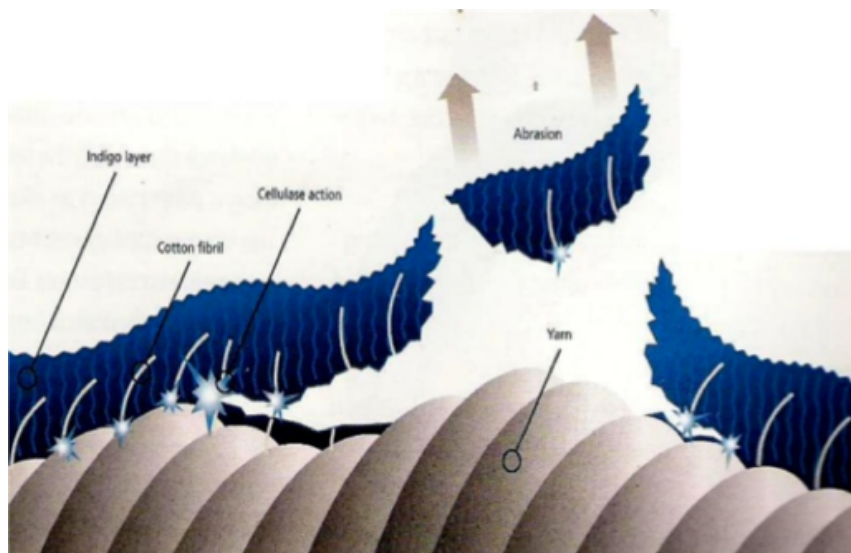
Em 1917 foi isolada a primeira amílase bacteriana que rapidamente se tornou a referência para o uso industrial.



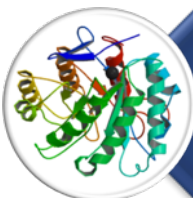
Nos anos 50 a Novo Nordisk começou a produção em massa de amilase a partir do *Bacillus subtilis*.



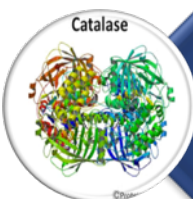
A BIOTECNOLOGIA NO CONTEXTO DOS MATERIAIS TÊXTEIS



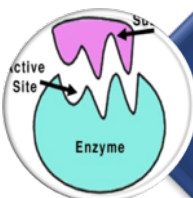
É interessante notar que as amilases foram os únicos enzimas aplicados nos têxteis por pelo menos 70 anos.



Só nos anos 80 as celulases foram introduzidas com sucessos nos processos de biopolimento e para produzir a aparência “stone-washed” nos tecidos celulósicos.

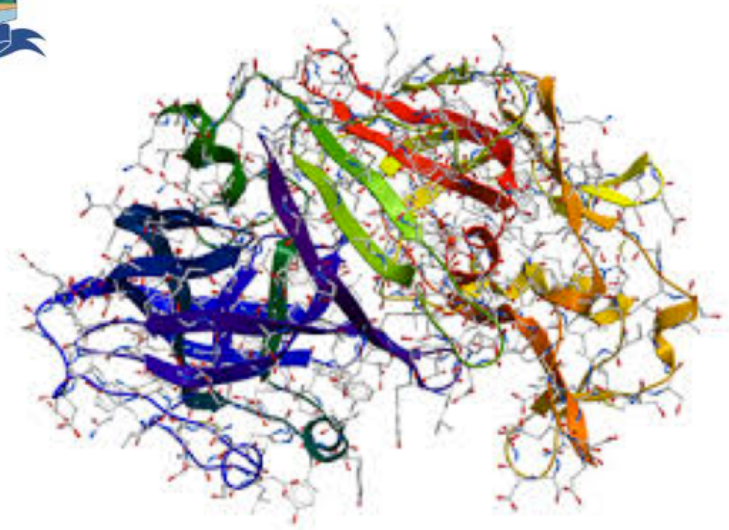


Nos anos 90 foram introduzidas as catálases para a degradação do peróxido de hidrogénio depois do branqueamento reduzindo o consumo de água.

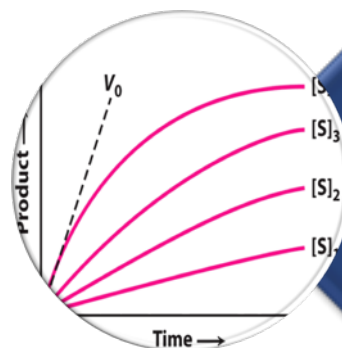


Desde então variadas enzimas foram progressivamente introduzidas em diferentes processos têxteis.

AS ENZIMAS



As enzimas são proteínas globulares com atividade catalítica.



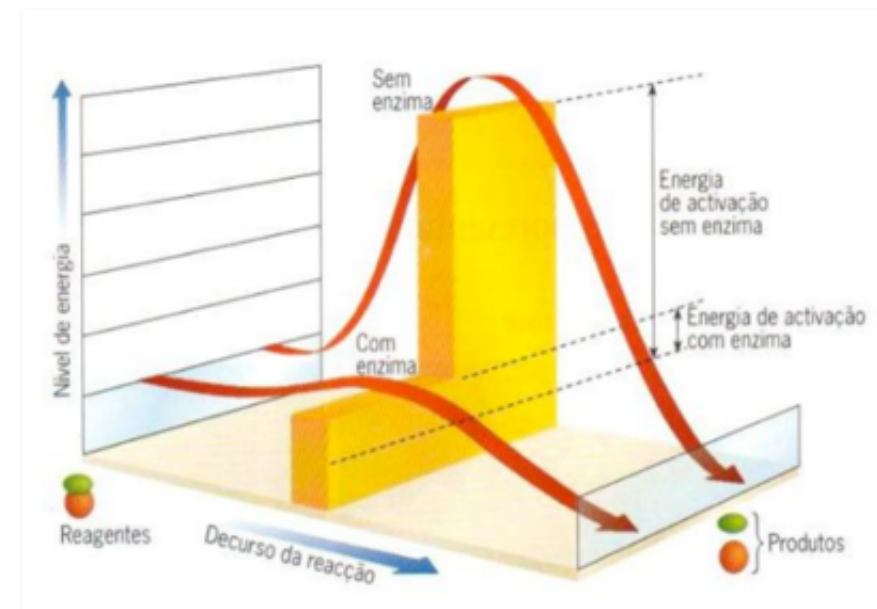
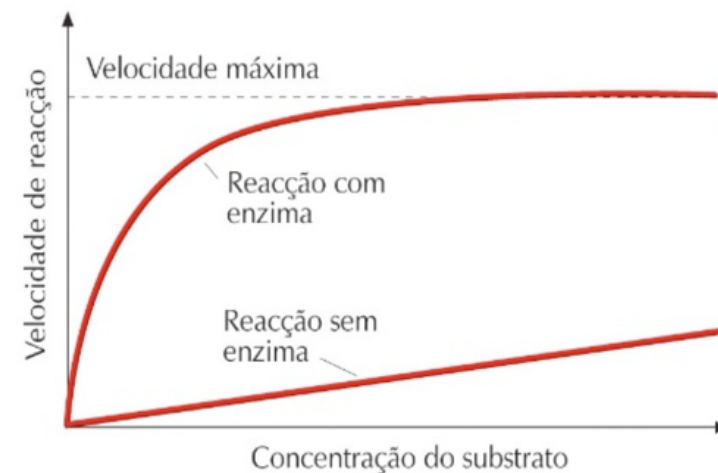
Controlam a velocidade das reações químicas no interior das células: a vida era impossível na sua ausência!



AS ENZIMAS

As enzimas são catalisadores biológicos extremamente eficientes, aceleram em media milhões de vezes a velocidade de reação, sem no entanto participar nem como reagente nem como produto.

As enzimas diminuem a energia de ativação das reações sem alterar o ΔG total. As enzimas coordenam os reagentes, facilitando a sua conversão em produtos.



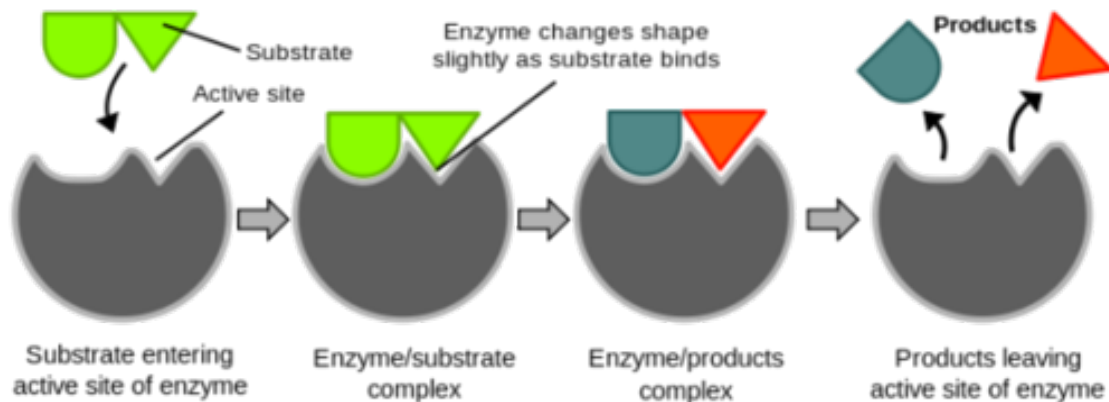
- As reações catalisadas enzimaticamente dão-se geralmente em condições relativamente suaves:

Temperaturas geralmente muito abaixo dos 100 °C

Pressão atmosférica

pH próxima da neutralidade.

Raramente dão origem a produtos secundários.





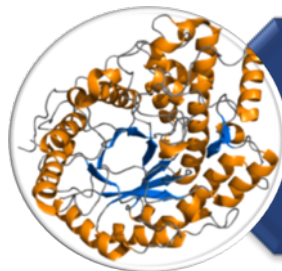
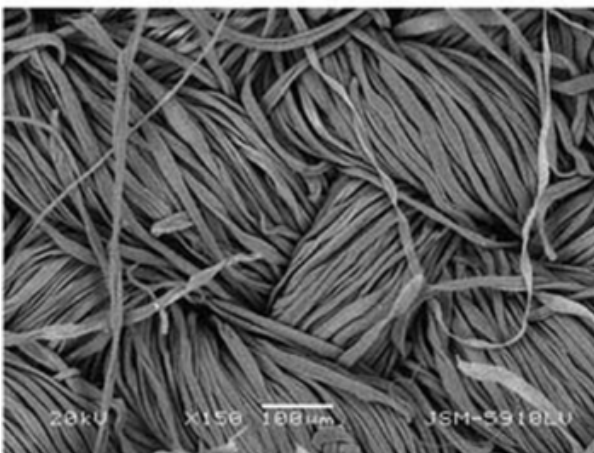
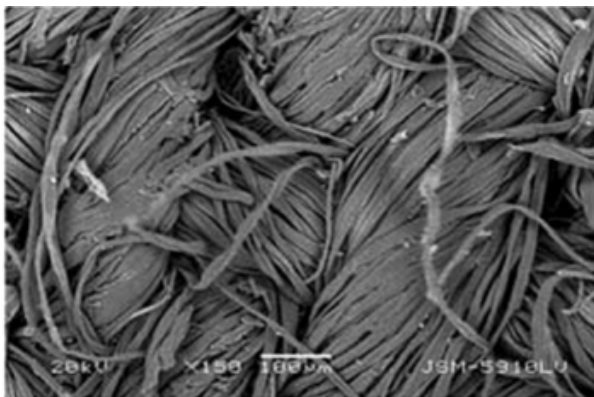
AS ENZIMAS - Classificação

Classe enzimática	Tipo reação
1. OXIDORREDUTASES	$A-H_2 + B \rightarrow BH_2 + A$
2. TRANSFERASES	$A-B + C \rightarrow A-C + B$
3. HIDROLASES	$AB + H_2O \rightarrow AOH + BH$
4. LIASES	$A-B \rightarrow A + B$
5. ISOMERASES	$A-B \rightarrow B-A$
6. LIGASES	$A-b + C \rightarrow A-C + b$

AS ENZIMAS NA INDUSTRIA TÊXTIL



AMILASE



Na fabricação dos tecidos de algodão ou de misturas, os fios de urdidura são revestidos com substâncias adesivas a base de amido para proteger os fios do desgaste durante a tecelagem.



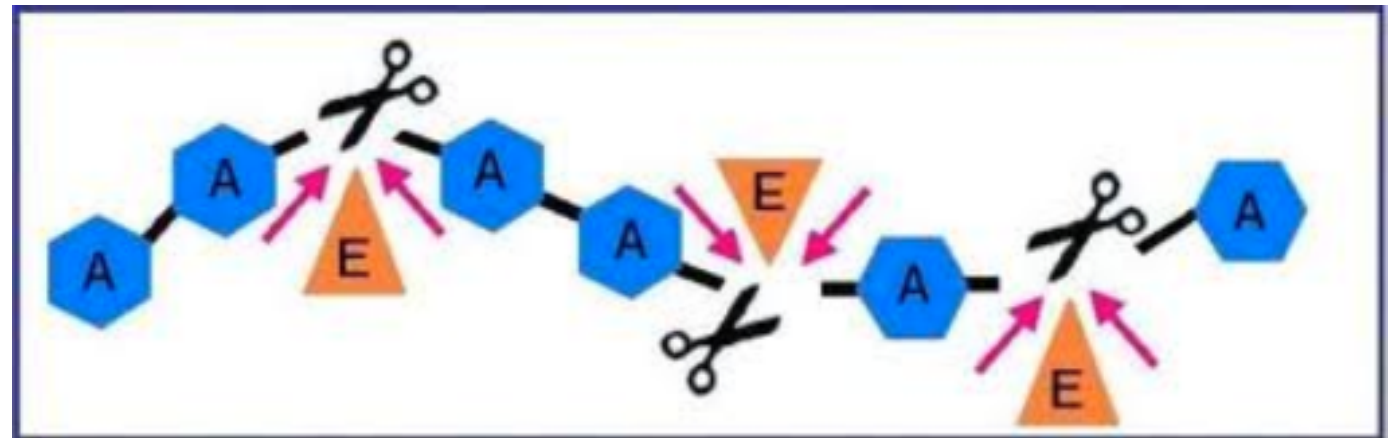
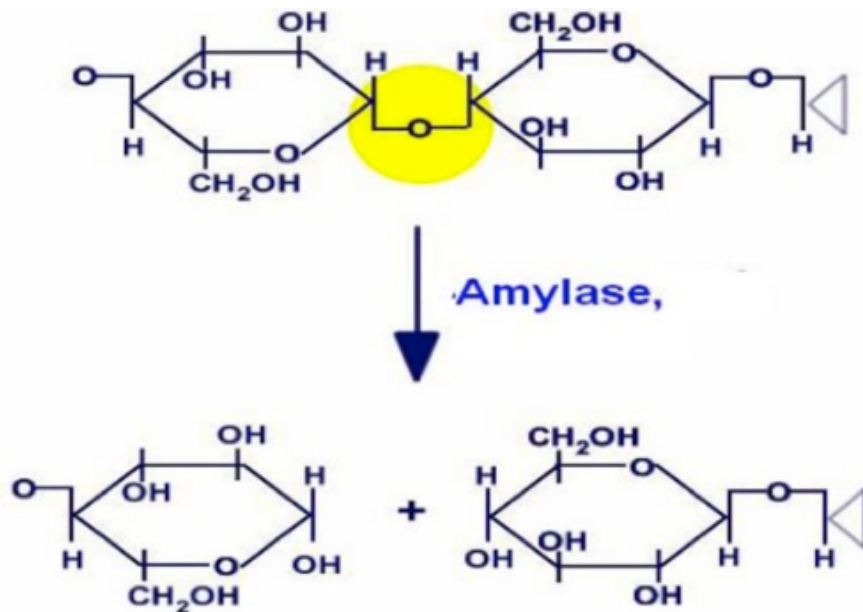
Após a tecelagem, o amido e os produtos não-naturais da celulosa presentes no algodão devem ser retirados (desencolagem) a fim de preparar o tecido para o tingimento e acabamento.



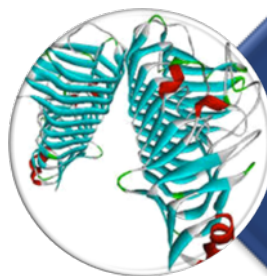
A desencolagem é feita com agentes ácidos, alcalinos ou de oxidação a altas temperaturas podendo levar a imperfeições no tingimento, e degradação das fibras de algodão. A amilase devido à sua alta eficiência e especificidade consegue remover completamente o amido sem quaisquer efeito nocivo sobre o tecido e sem poluição secundária.

AMILASE

As alfa-amilases catalisam a hidrólises de forma aleatória no interior da molécula do amido produzindo dextrinas solúveis progressivamente mais pequenas.
A alfa-amilase fúngica é uma multi-enzima capaz de quebrar também moléculas de gordura e proteínas.



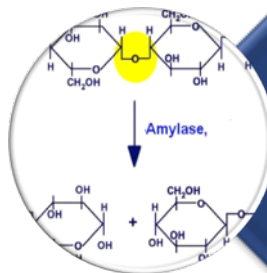
PECTINASE



O algodão não tratado contém várias impurezas como ceras, pectinas, hemicelulosa e sais minerais presentes na cutícula e na parede celular primária das fibras



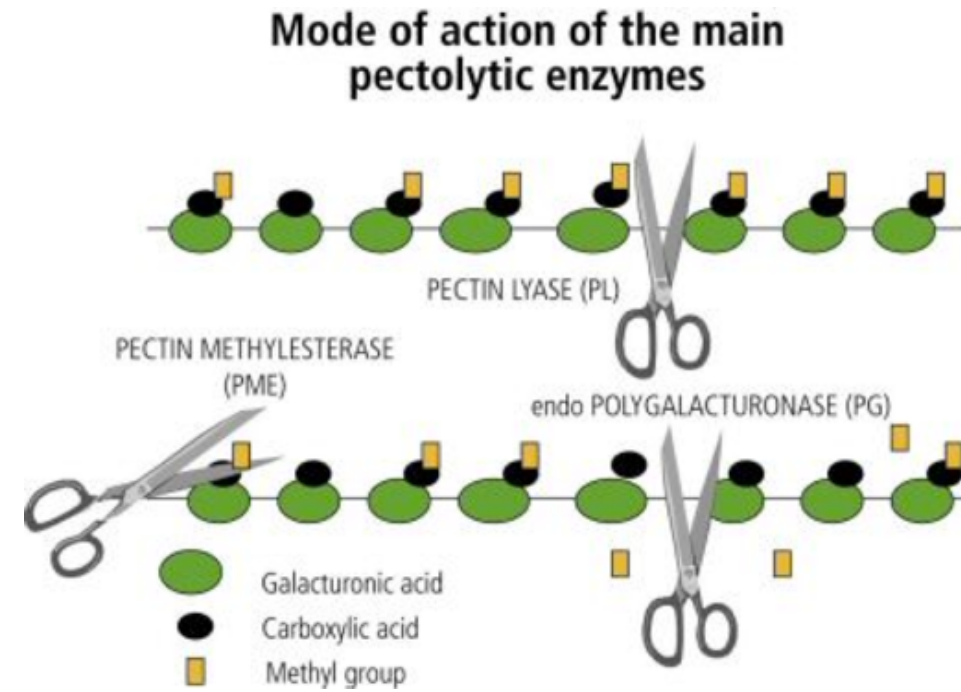
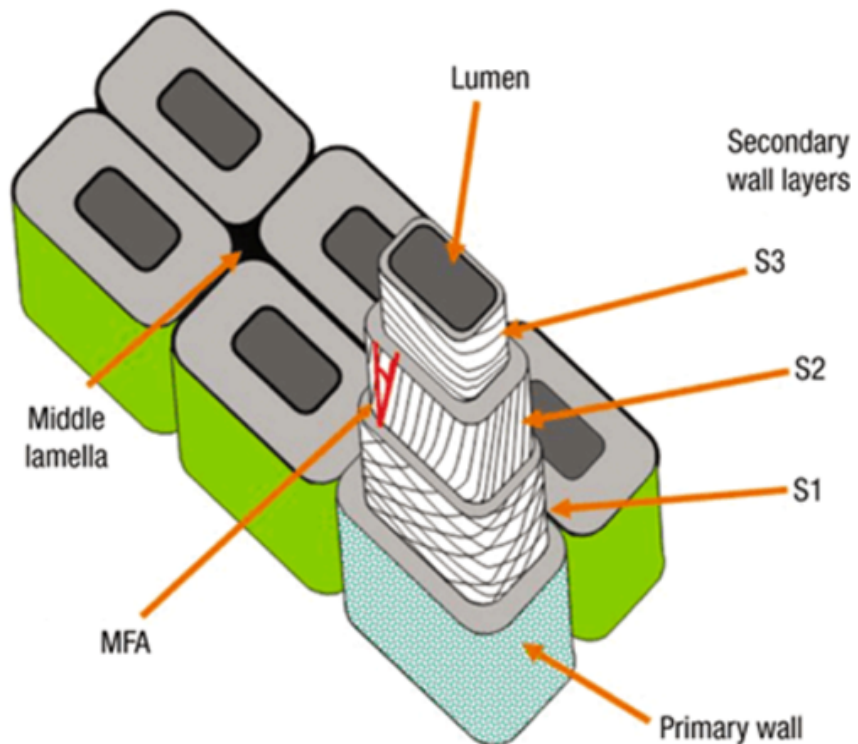
Estas substâncias são responsáveis pelas propriedades hidrofóbicas do algodão cru e interferem com os processos de tingimento e acabamento.



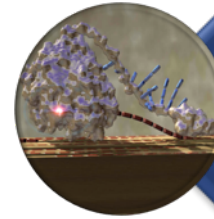
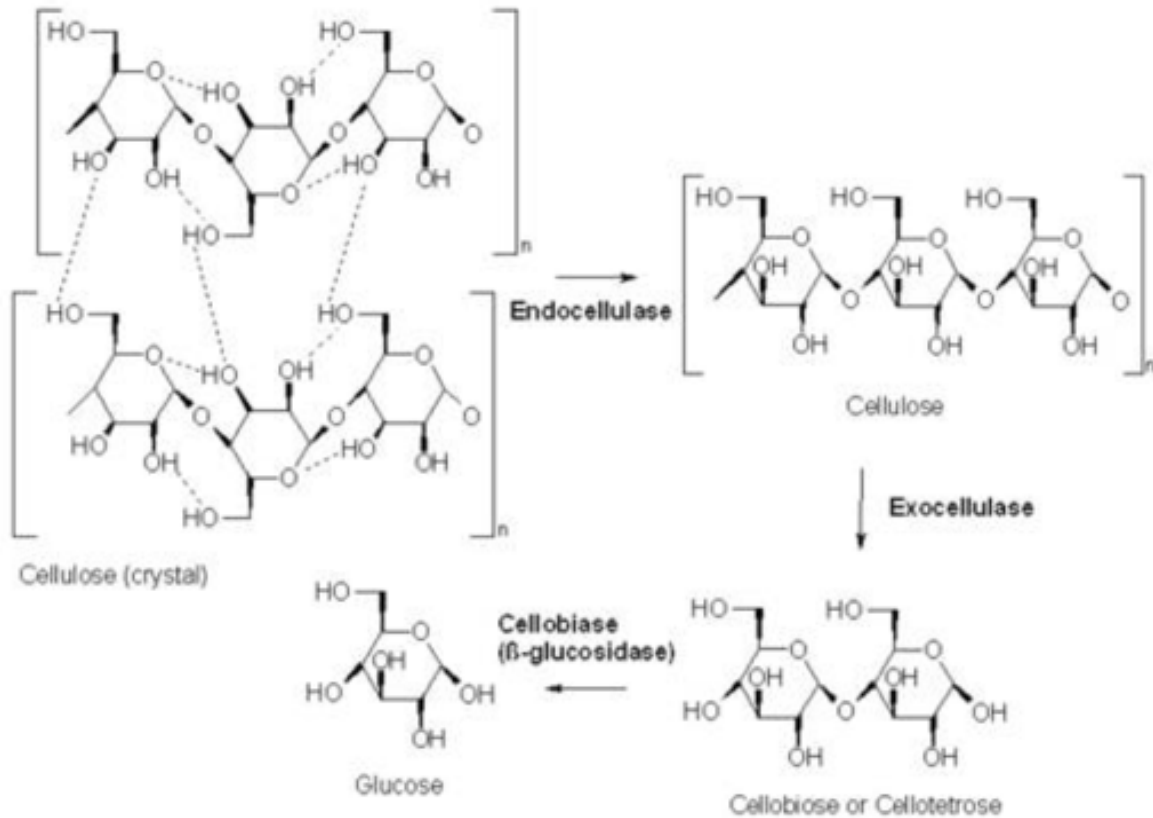
A remoção destes compostos por fervura alcalina (scouring) melhora a molhabilidade do tecido permitindo melhor penetração e uniformidade dos corantes.

PECTINASE

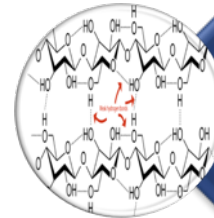
As pectinases atuam exclusivamente na parede celular primaria deixando intacta a estrutura da celulosa.
Novozyme produz Scourzyme® L uma pectinase alcalina.
O processo de lavagem enzimática (bioscouring) tem um certo número de potenciais vantagens sobre lavagem tradicional (pH neutro, 60°C, pouca agua)



CELULASES



As celulasas são enzimas hidrolíticas que catalisam a quebra da celulosa para oligossacarídeos e em ultimo a glicose.



As celulasas são um sistema sinérgico combinando pelo menos três tipos de enzimas: endoglucanase, exocelulase e cellobiases.



As celulasas são um sistema sinérgico combinando pelo menos três tipos de enzimas: endoglucanase, exocelulase e cellobiases.

CELULASES

- As celulasas são ativas em uma faixa de temperatura de 30 a 60°C.
- Em termo de pH, elas são classificadas como:

Ácidas (pH 4,5-5,5):

Ativas em algodão. Baixa estabilidade. Usadas na lavagem do denim.

Neutras (pH 6,6-7):

Mais lentas mas mais estáveis. Menos staining. Utilizada no biostoning

Alcalinas (pH 9-10):

Normalmente utilizadas nos detergentes

- A aplicação das celulases no processamento têxtil começou no final de 1980 com o acabamento dos denim (remoção índigo). Atualmente são também utilizados para:

Mercerização

Limitadas pelas condições alcalinas

Scouring

Com pectinases, proteases e lipases no algodão, fibras de caule e lã

Biopolimento

Remoção da microfibras superficiais

Lavagens

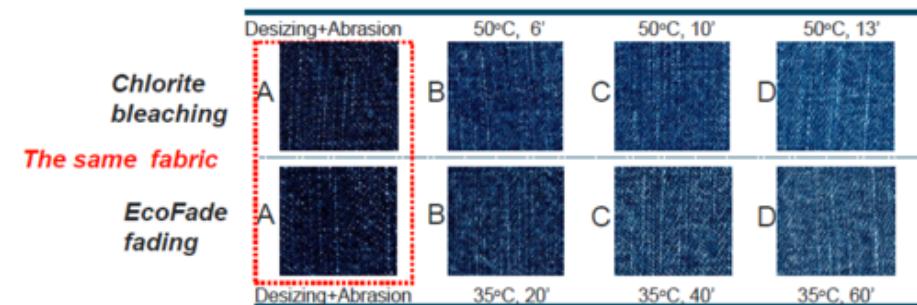
Nos detergentes

Biostoning

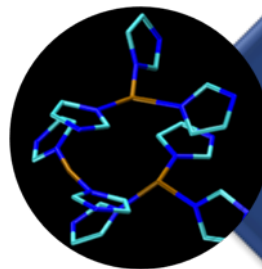
Em substituição das pedra-pomes

Carbonização

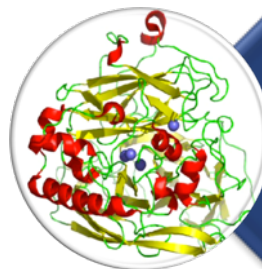
Na remoção do algodão do poliéster



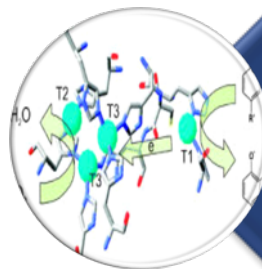
LACASE



As lacases são enzimas extracelulares multicobre que utilizam oxigénio molecular para oxidar fenóis e outros compostos aromáticos e não aromáticos por um mecanismo de reação radicalica.



A gama de substratos com que as lacases podem reagir é muito ampla, mostrando uma surpreendente baixa especificidade.

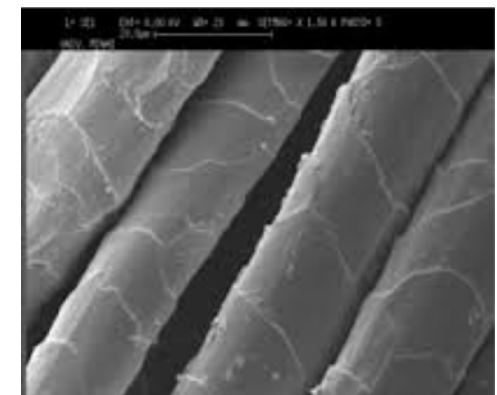
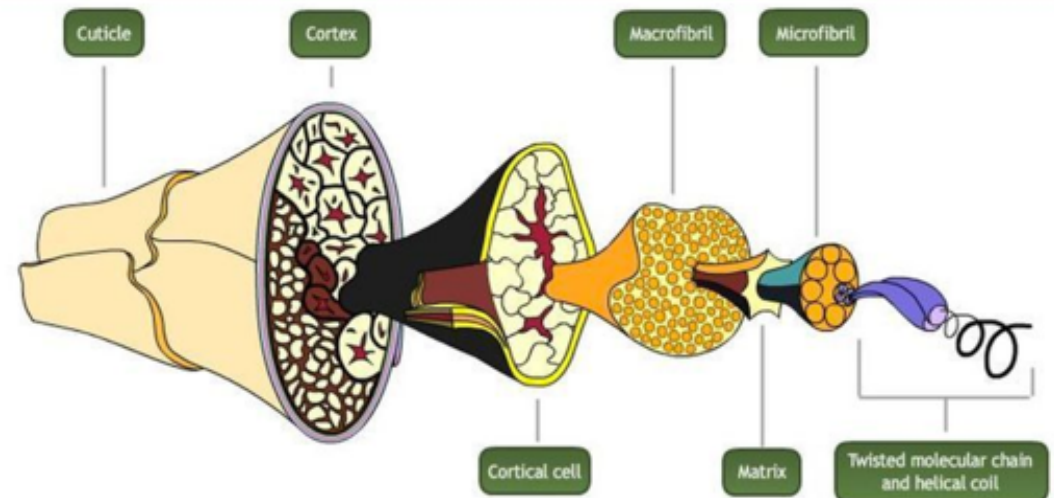


Já utilizadas industrialmente no branqueamento do denim (DeniLite®, Novozyme e Zylite®, Zytex). A produção do Denim já utiliza vários enzimas na sua produção e acabamento.

PROTEASES DE SERINA

Para a remoção das ceras presentes na lã são normalmente utilizados processos químicos como a lavagem alcalina com carbonato de sódio ou acida com ácido sulfúrico (carbonização) e pré-tratamentos com permanganato de potássio, sulfito de sódio ou peróxido de hidrogénio.

A subtilisina pertence ao grupo de proteases de serina que promovem o ataque nucleofílico sobre a ligação peptídica (amida) por um resíduo serina no seu centro activo. São amplamente utilizadas em detergentes domésticos, cosméticos e de processamento de alimentos, cosméticos e líquido de limpeza para lentes de contato



PROTEASES DE SERINA

O pré-tratamento enzimático (subtilisina) das fibras da lã melhora as propriedades anti-encolhimento, a remoção das impurezas e a afinidade ao tingimento.

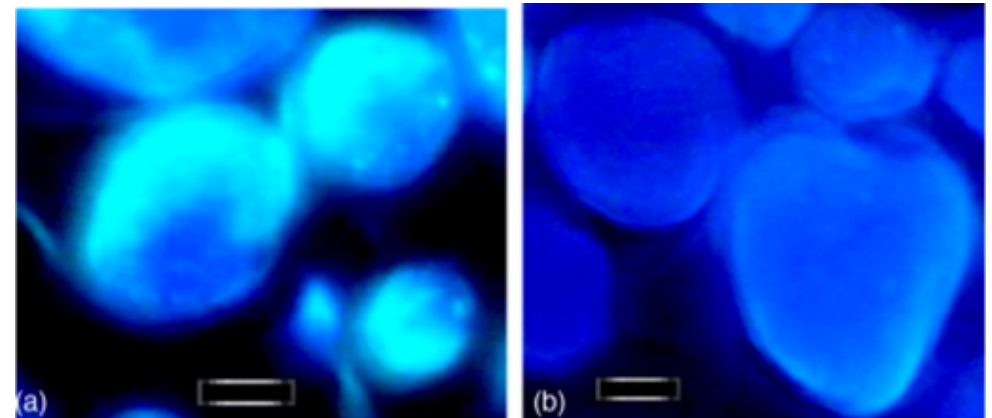
O pequeno tamanho desta enzima pode permitir entrada no córtex da fibra e provocar a destruição do interior da estrutura de lã.

O aumento do tamanho da enzima por reticulação ou ligação a polímeros sintéticos podem reduzir a penetração da enzima.

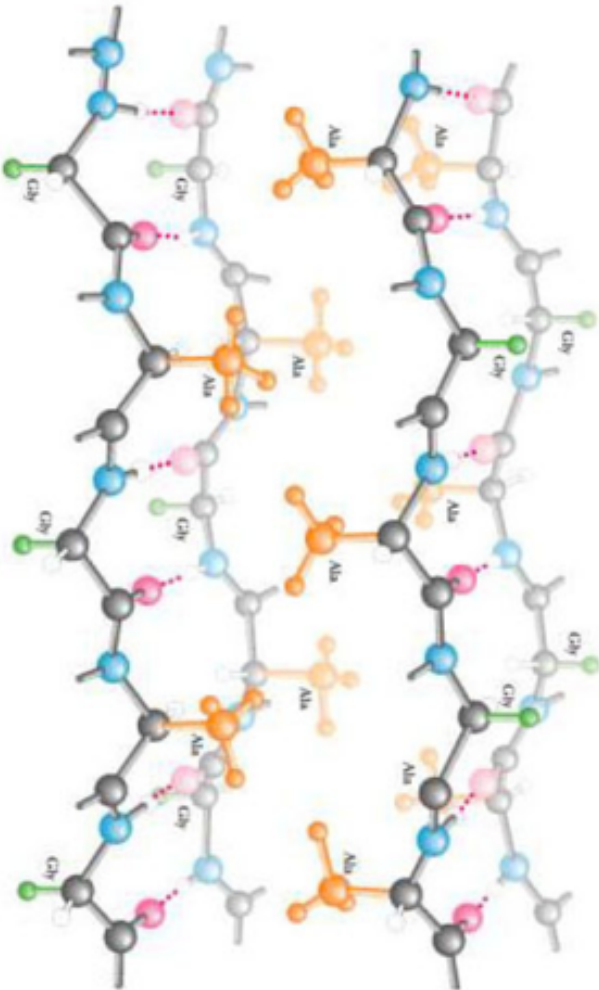
Untreated



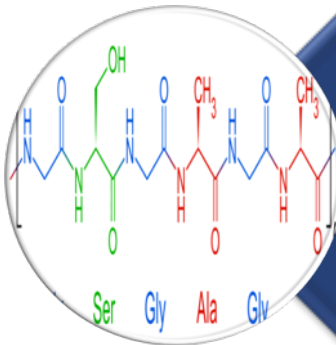
Treated



PROTEASES DE CISTEÍNA



A diferença principal entre a seda (β -queratina) e a lã (queratina- α) é que na seda os aminoácidos, glicina, alanina e serina são bastante pequenos e sem cadeias laterais.



Quando combinados em conjunto não formam hélices mas folhas empilhadas com a glicina visível em apenas um dos lados.

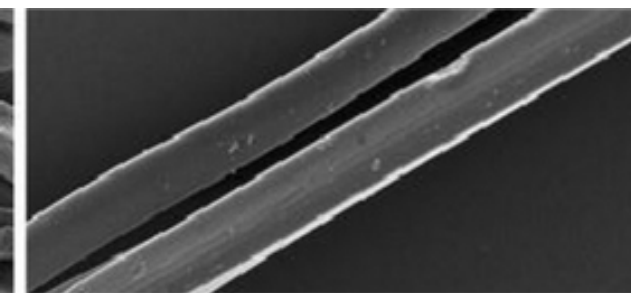
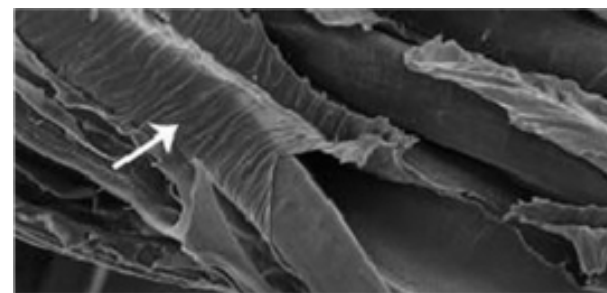
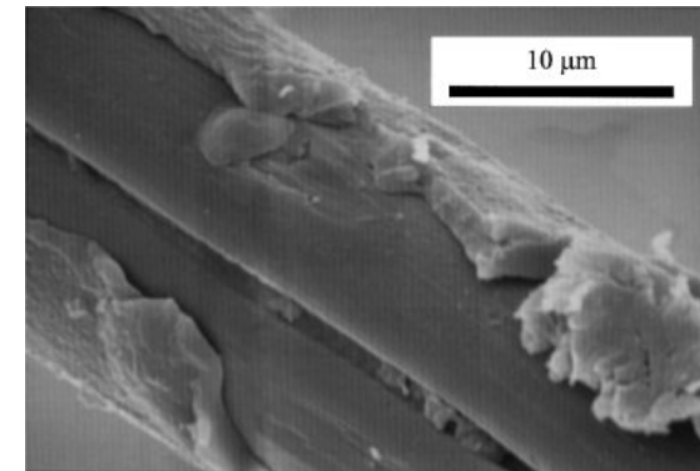
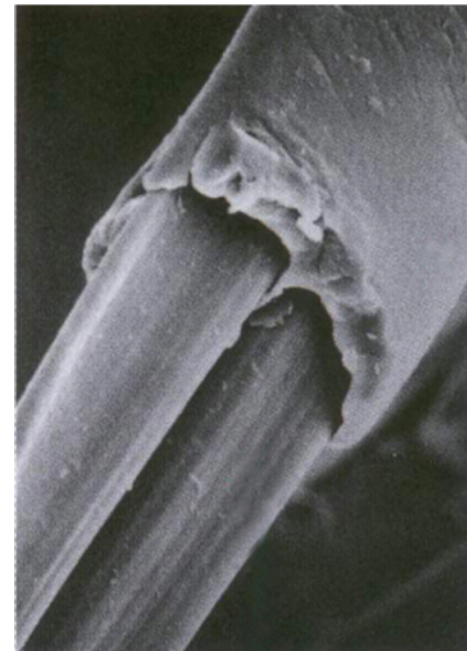
PROTEASES DE CISTEÍNA

O filamento produzido pelo bicho-da-seda é constituído por dois microfilamentos de fibroína e estes são envolvidos por uma goma denominada sericina.

A sericina está presente na seda crua em uma proporção compreendida entre 20% a 25% do peso total.

A sericina deve ser removida da fibra da seda para torná-la mais macia, brilhante e com uma aparência mais branca além de aumentar a hidrofiliabilidade melhorando branqueamento e tingimento.

A Desencolagem industrial é tipicamente realizada numa solução contendo sabão alcalino que pode afectar a estrutura de fibrina.



TRATAMENTO ENZIMÁTICO DAS FIBRAS SINTÉTICAS

LIPASE/ESTERASE



As cutinases são esterases extracelulares que catalisam a hidrólise de ligações éster na cutina, uma poliéster natural estrutural da cutícula das plantas.

Podem degradar o polyester. Sendo substrato não-natural as taxas de atividade são bastante baixas. Introdução de enzimas OGM.

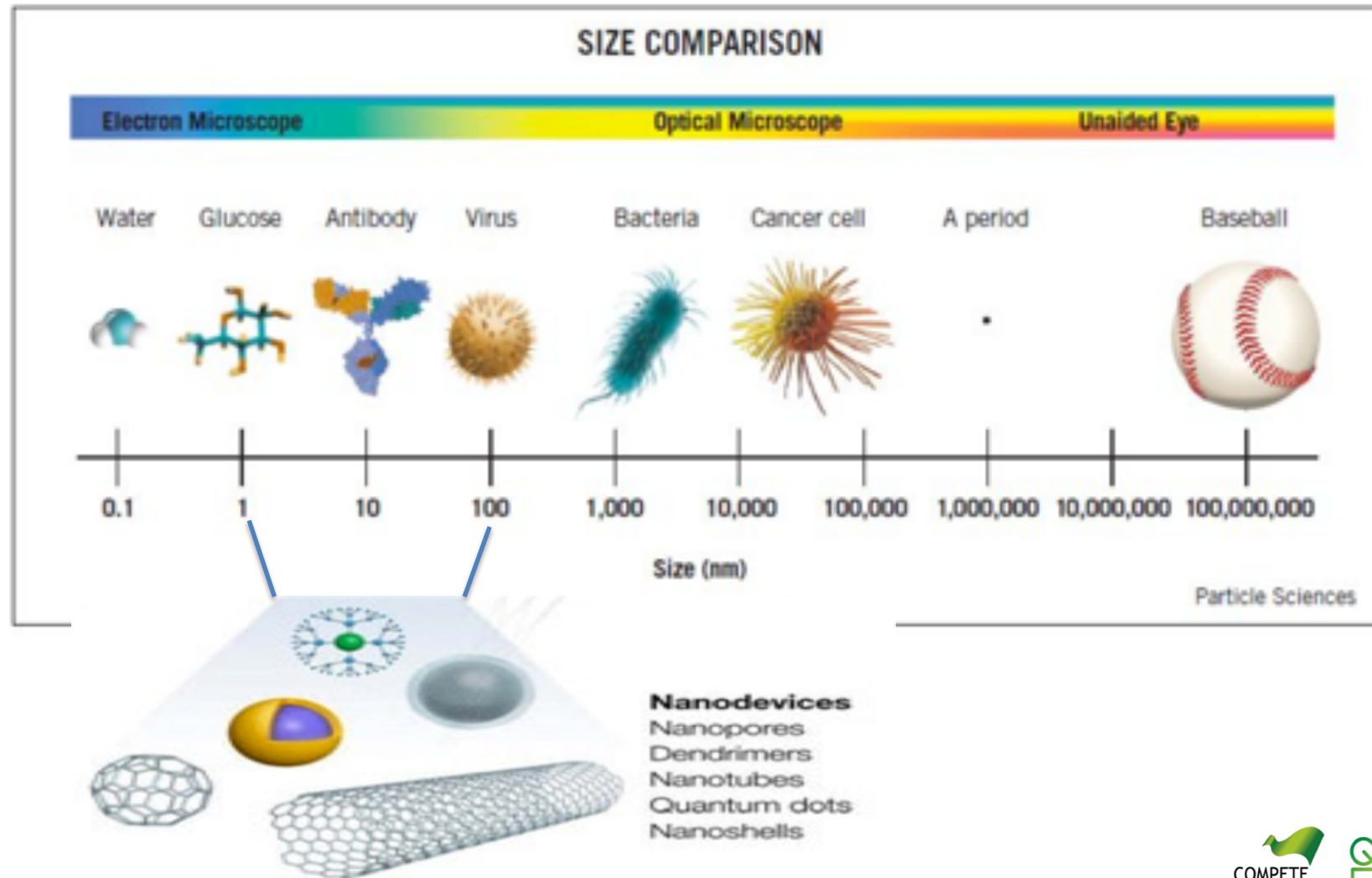
NITRILASE



A natureza hidrofóbica de tecidos poliacrilonitrila (PAN) confere propriedades indesejável, resultando em um difícil processo de tingimento.

Nitrilase foi a primeira enzima hidrolase nitrílica descrita cerca de 40 anos atrás. Converte o indole 3-acetonitrilo para indole 3-acético.

O uso da nanotecnologia nos materiais fibrosos





A nanotecnologia

A NANOTECNOLOGIA consiste na arte e ciência de manipular a matéria à escala molecular e atômica.

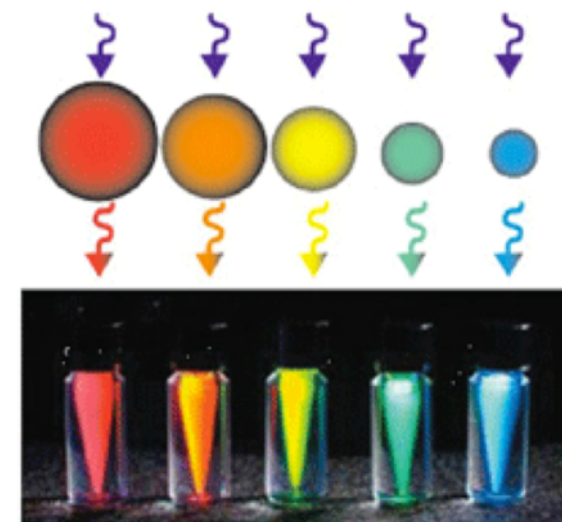
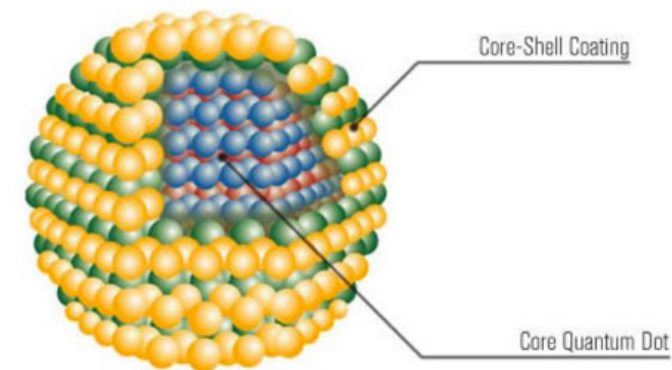
Mais especificamente é descrita como o desenvolvimento e aplicação de materiais e estruturas com pelo menos uma das suas dimensões igual ou inferior a 100 nm.

Se esta regra se verificar para as suas três dimensões então estamos na presença de uma nanopartícula.

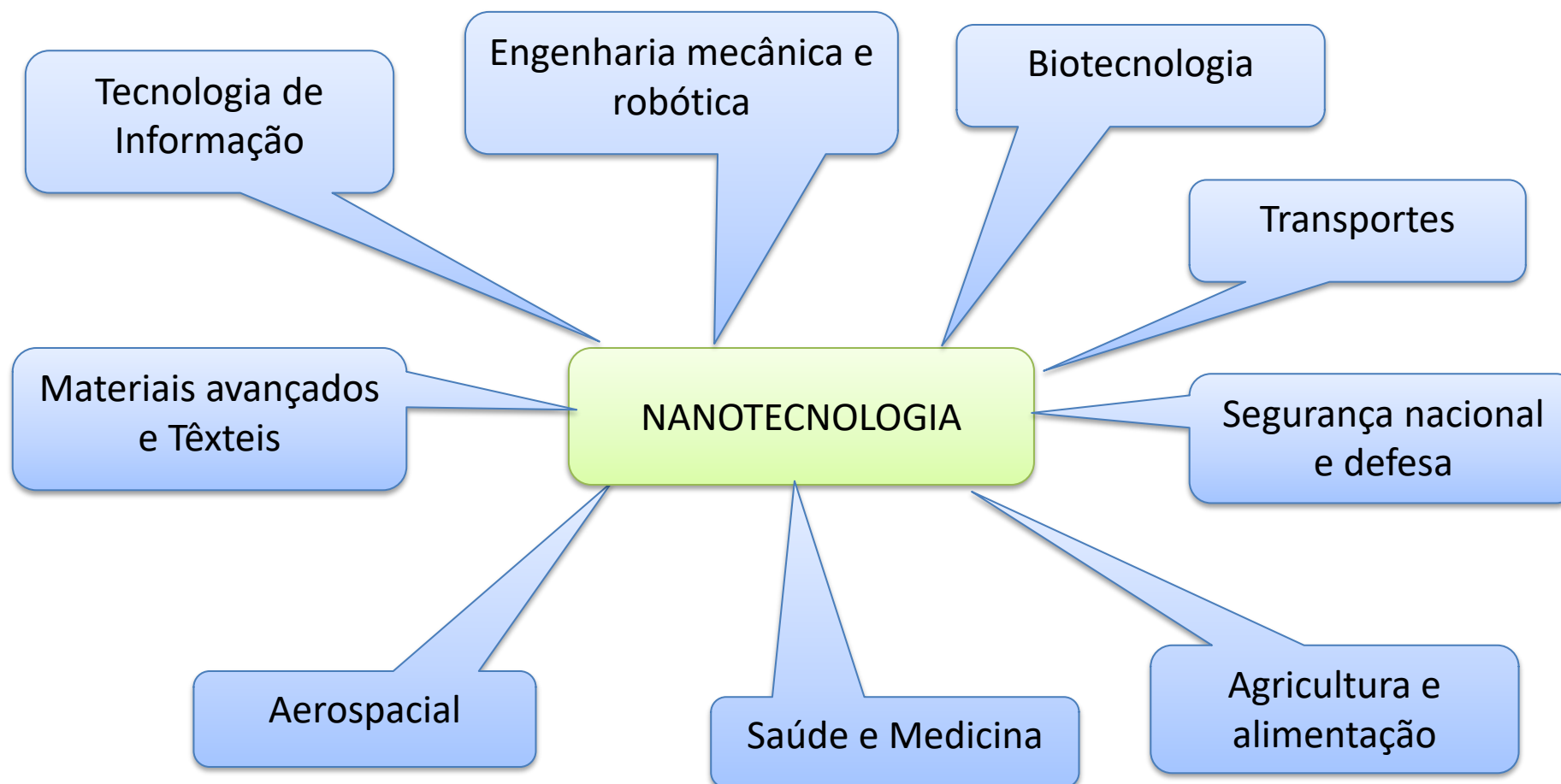
A nanotecnologia

Um **ponto quântico** é um nanocristal composto de um material semiconductor que é pequeno suficientemente para que os seus excitações são confinados nas três dimensões e assim apresentar propriedades electrónicas intermedias entre os semicondutores da matéria condensada e as moléculas discretas.

Devido ao efeito do confinamento quântico é possível controlar as propriedades fundamentais dos nanomateriais, tais como a temperatura de fusão, as propriedades magnéticas, mecânicas e eléctricas e mesmo a sua cor, sem alterar a composição química.

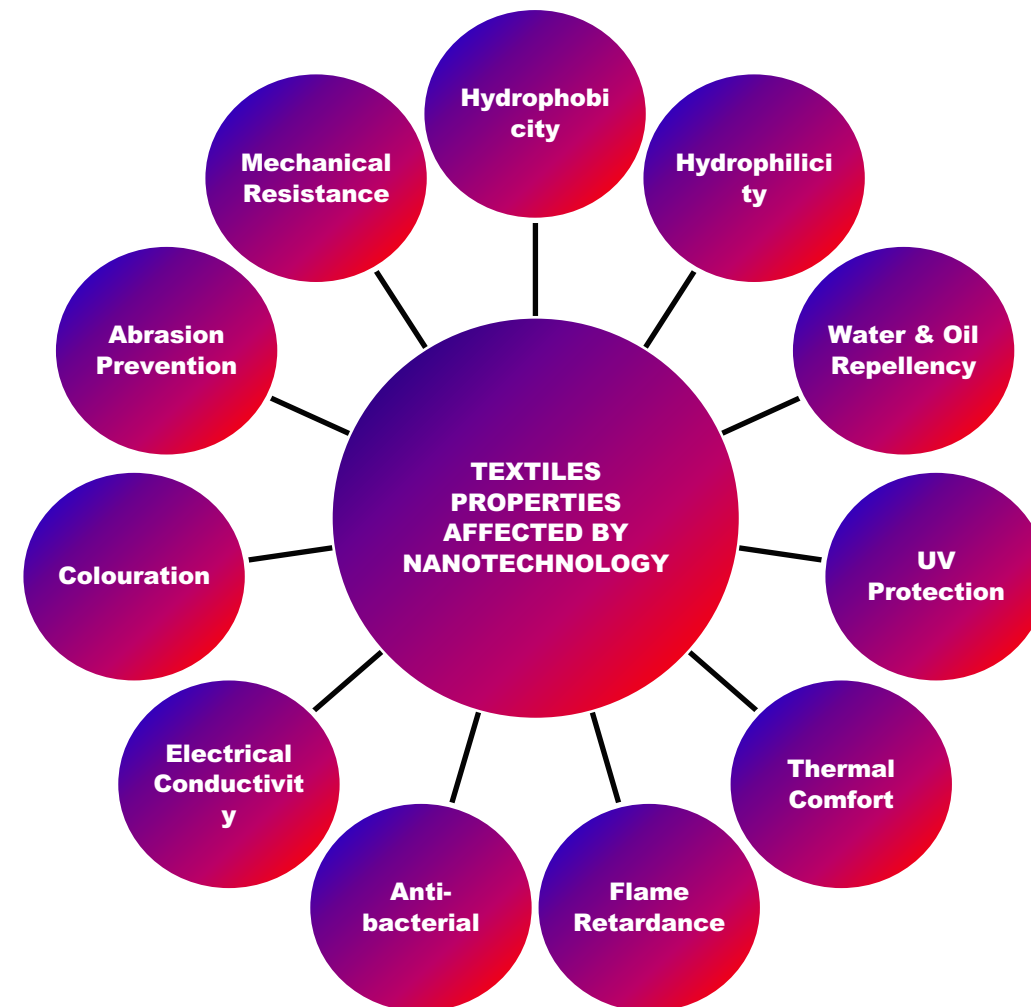


A nanotecnologia



A nanotecnologia Têxtil

- Embora a **indústria têxtil** seja uma pequena parte do mercado global da emergente area da nanotecnologia, esta foi uma das primeiras a implementar com sucesso uso da nanotecnologia para o consumidor.





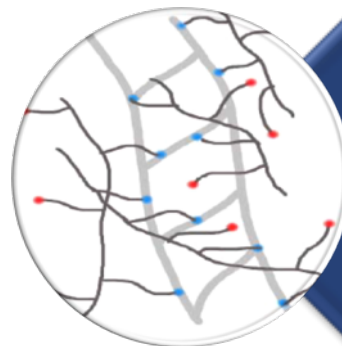
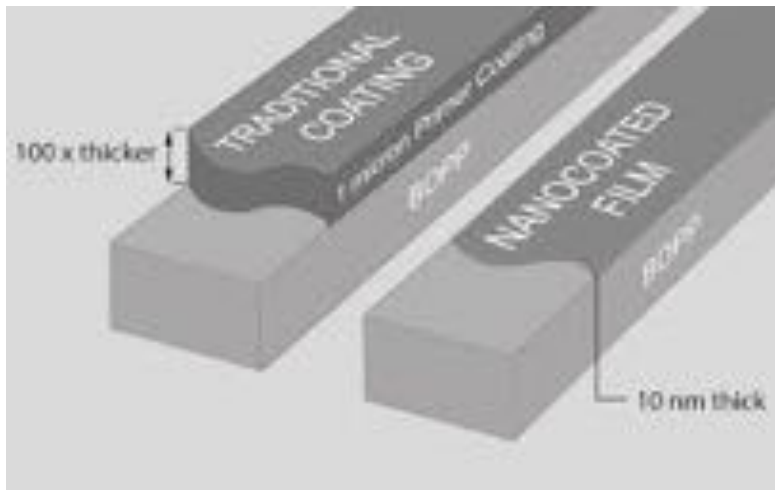
A nanotecnologia Têxtil

1D. Nanorevestimentos: São nanomateriais que têm nano escala em uma dimensão. Aplicação de revestimentos espessos entre 2 e 100 nm nos materiais têxteis

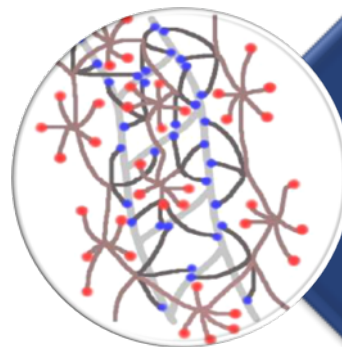
2D. Nanofibras: São nanofibras e nanotubos que têm nano escala em duas dimensões. Utilizadas em muitos compósitos para melhorar as propriedades mecânicas, elétricas, ópticas ou biológicas.

3D. Nanopartículas: São estruturas com nano escala em três dimensões. Podem ser incorporadas em fibras, revestimentos e filmes. Podem conferir inúmeras propriedades como antimicrobiana, retardador de chama e melhorar conforto e aparência dos têxteis.

Nanorevestimentos



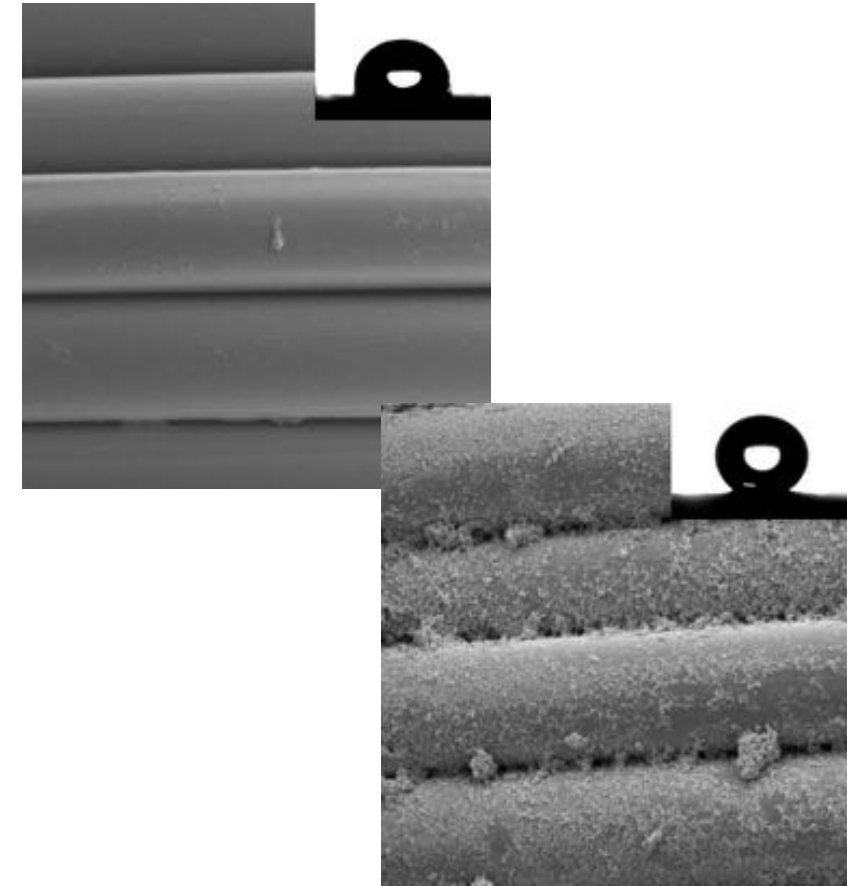
Nanocamadas poliméricas: Podem obter-se camadas com espessura molecular de um polímero capazes de ter propriedades de repelência, por exemplo.



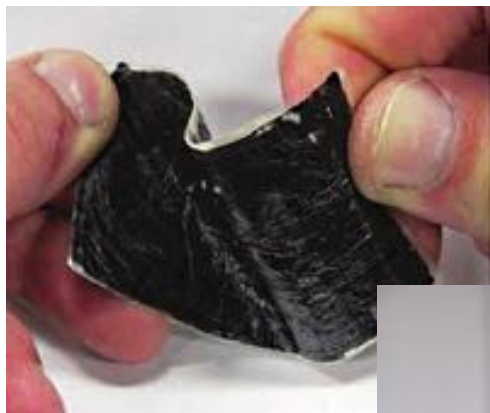
Os processos podem ser efetuados em molhado ou em vapor de vácuo revestindo as fibras sem alteração da respirabilidade e porosidade.

Vantagens dos revestimentos dos têxteis com nanocompósitos:

- Camadas muito aderentes e transparentes
- Camadas estáveis ao calor, ataques químicos e microbianos
- Propriedades diversificadas e controláveis
- O revestimento pode embeber aditivos funcionais
- Os revestimentos podem ser preparados à temperatura e pressão ambiente e aplicados nos têxteis por fulardagem ou esgotamento.



Nanofibras e nanotubos

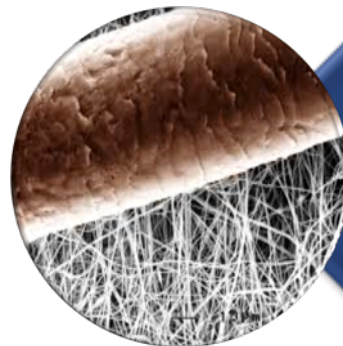
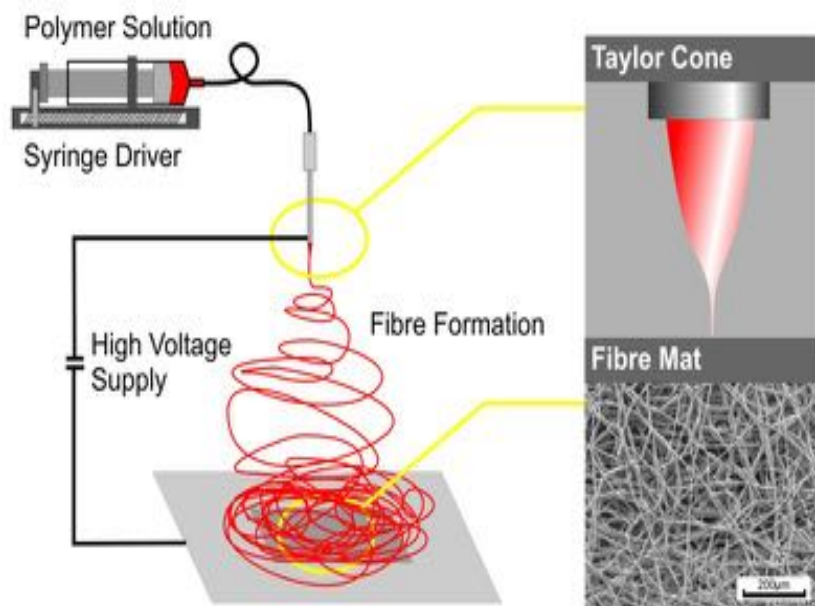


O **nanotubo de carbono** é o material mais resistente conhecido, seu módulo de elasticidade é da ordem de um terapascal [TPa ($1\text{TPa}=10^3\text{ GPa}$)], com deformações na fratura entre aproximadamente 5% e 20%.

Os nanotubos também possuem densidades relativamente baixas, eles podem se comportar como um metal ou um semiconductor, dependendo da orientação das unidades hexagonais no plano grafeno com o eixo do tubo.

Os nanotubos de carbono tem extraordinárias propriedades mecânicas, ao mesmo tempo elétricas, e ópticas. É possível fabricar fibras têxteis que terão condutividade termal e elétrica, mas com a textura e a sensação de toque de um tecido comum.

Nanofibras e nanotubos

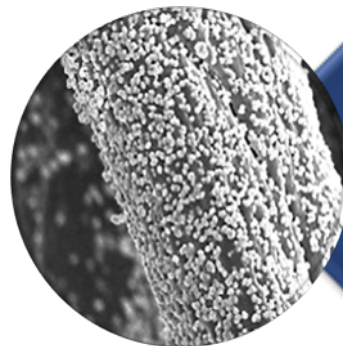
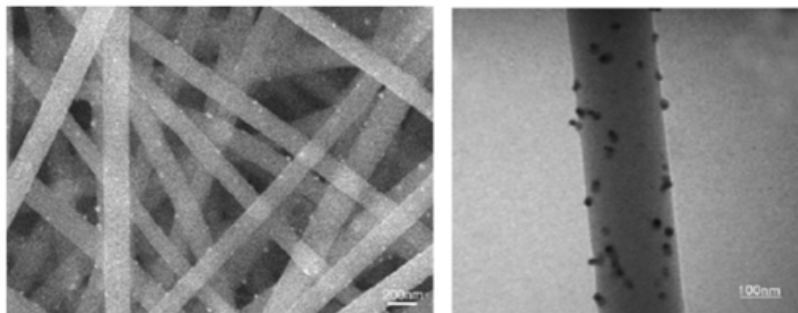


O **electrospinning** é um processo para produzir fibras muito finas ao forçar um polímero viscoso através de um campo elétrico para uma solução em gotícula, na maior parte dos casos numa ponta metálica de uma agulha.

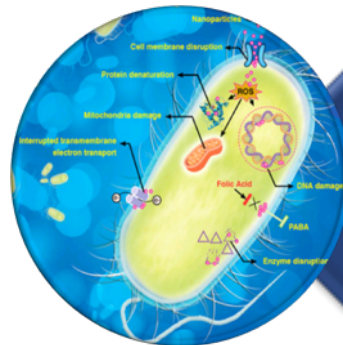
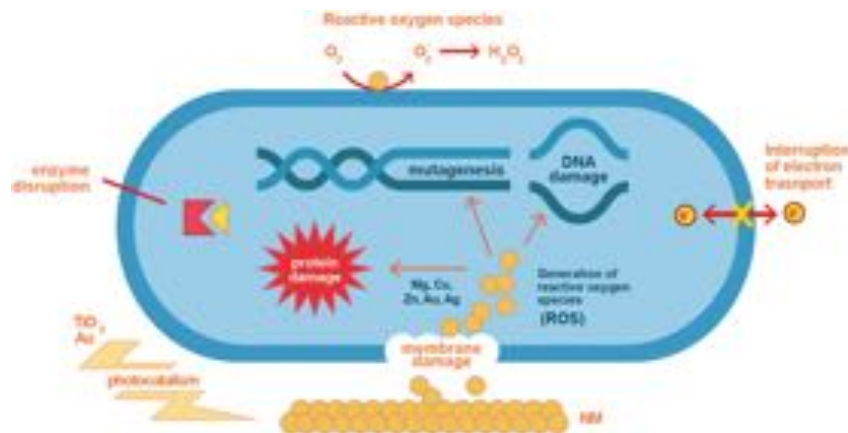


Os materiais na forma de nanofibras têm uma área de superfície muito elevada, a qual permite a uma grande proporção de átomos estarem na superfície da fibra. Isto resultará numa elevada reatividade, alta condutividade térmica, elétrica e elevada resistência à superfície.

Nanoacabamento antimicrobiano



O nanoacabamento antimicrobiano dos têxteis tornou-se um dos sectores que mais crescem no mercado têxtil (15% ao ano nos países desenvolvidos).



A maioria das pesquisas têm sido realizadas utilizando nanop prata imobilizada em tecidos de algodão, poliéster, poliamida, seda e lã por imersão ou foulardagem.

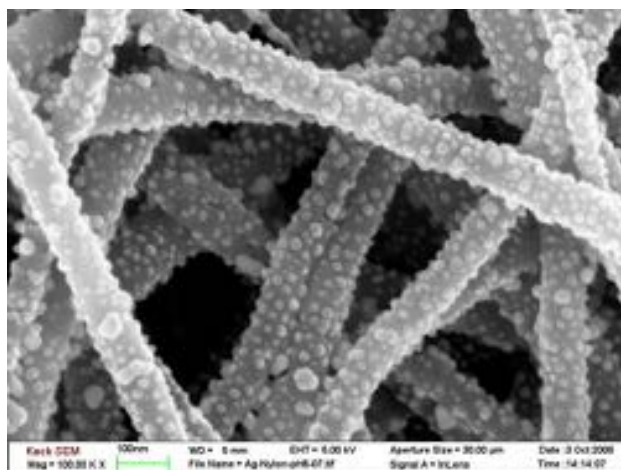
Nanoacabamento antimicrobiano



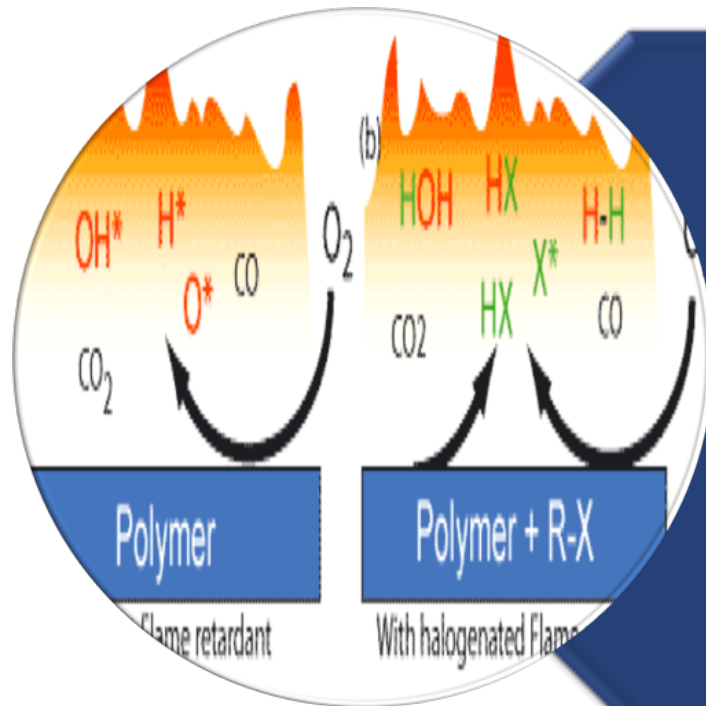
O **nanotitanio** é um dos mais poderosos materiais fotocatalíticos, possui uma elevada estabilidade e uma forte actividade oxidante

O **nanozinco** apresenta forte atividade antibacteriana e boa proteção UV em um amplo espectro de bactérias em algodão, poliamida e bambu.

O **nanozinco** apresenta forte atividade antibacteriana e boa proteção UV em um amplo espectro de bactérias em algodão, poliamida e bambu.



Nanoacabamentos Ignífugos



A busca de alternativas ao uso de compostos a base de halogênios para reduzir a inflamabilidade têxtil tem sido uma prioridade na última década.

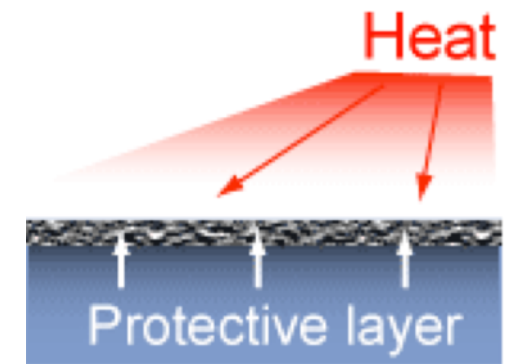
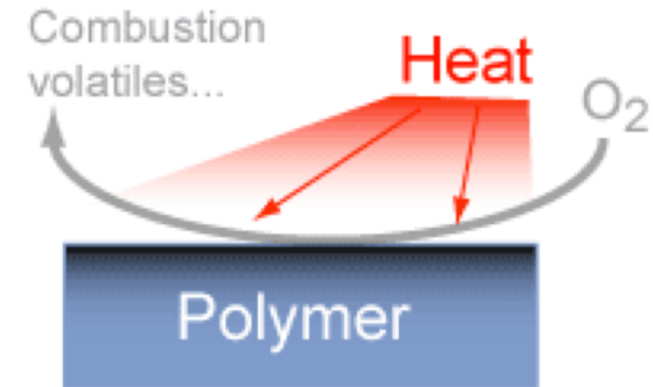
Inicialmente, a pesquisa focou no desenvolvimento retardadores de chama à base de boro, silício e fósforo.

Nanoacabamentos Ignífugos

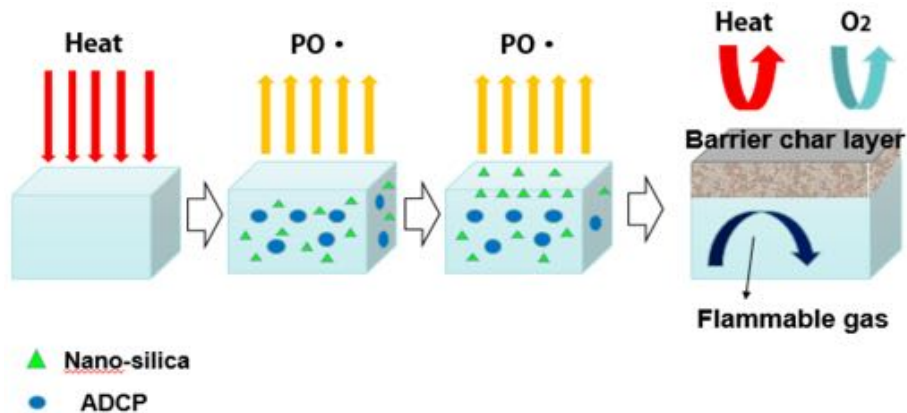
NANOARGILAS: As esmectites, que incluem a montmorilonites de sódio e cálcio (MMTS) em camadas dispersas são os nanoelementos inorgânicos mais utilizados nos têxtil até o momento.

Apresentam o benefício duplo de uma reduzida taxa de libertação de calor de pico e melhores mecânicas, físicas e térmicas. **Existem inconvenientes:** a presença de nanopartículas pode reduzir o tempo de ignição e prolongar o tempo de queima.

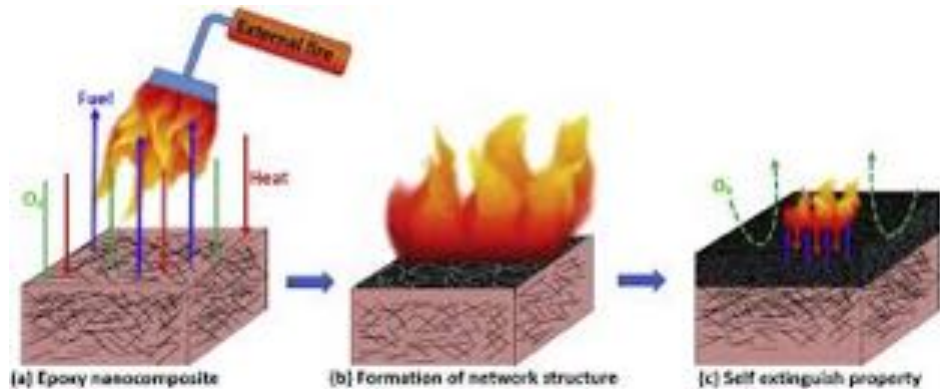
Gaseificação e precipitação da montmorilonite fornecem uma camada protectora durante a combustão que restringe a transferência de calor para o material e difusão de oxigénio para dentro do material.



Nanoacabamentos Ignífugos

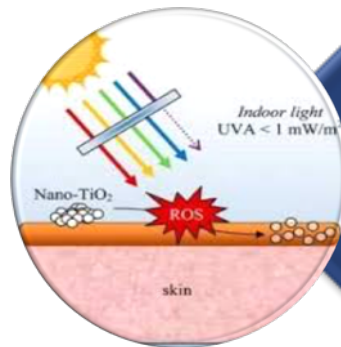
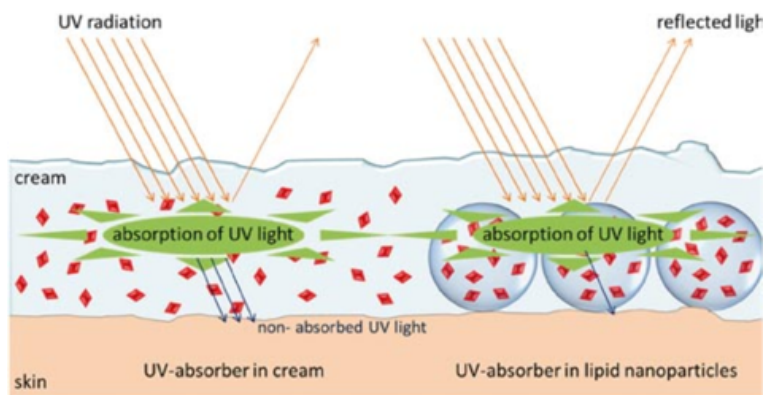


AS NANOPARTÍCULAS DE SÍLICA: os processos sol-gel permitem a formação de revestimentos homogêneos de nanopartículas diretamente sobre os tecidos têxteis.

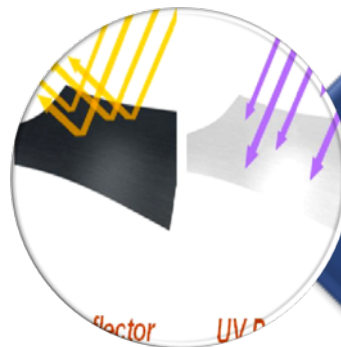
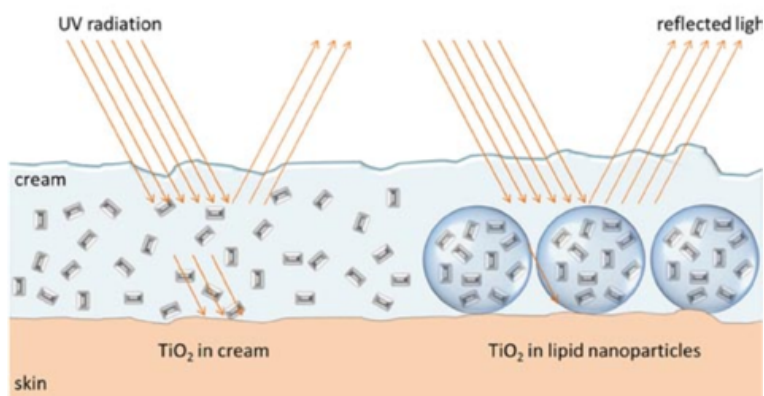


NANOTUBOS DE CARBONO (CNT): são utilizados para melhorar as propriedades de inflamabilidade de materiais poliméricos devido as excepcionais propriedades mecânicas e de condutividade elétrica e térmica.

Nanoacabamentos de proteção Ultravioleta

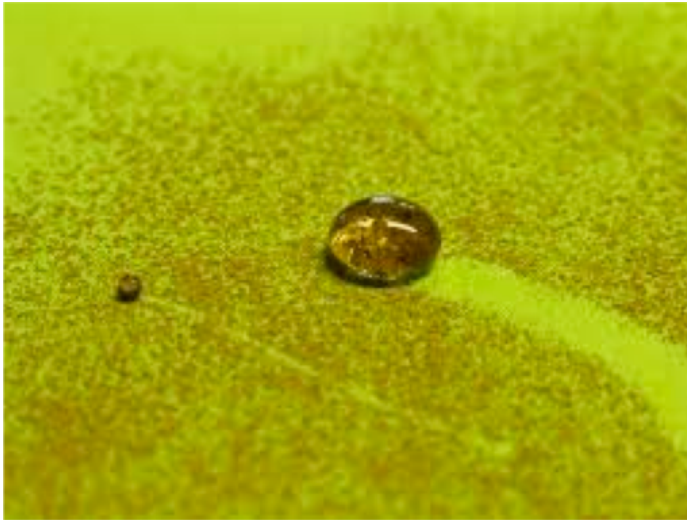


Verificou-se que nanopartículas de dióxido de titânio e óxido de zinco são mais eficientes a refletir e absorver a radiação UV que a matéria condensada, devido a uma maior superfície específica e à relação existente entre o tamanho da nanopartícula e o comprimento da radiação UV (1/10 do comprimento de onda).



A aplicação de nanopartículas de ZnO em nanocompósitos poliméricos assegurem uma boa ligação ao substrato. Confere boa proteção UV e as partículas não migram, não se degradam à luz UV, melhoram a resistência mecânica e as propriedades ópticas e eléctricas.

Nanoacabamentos de autolimpeza

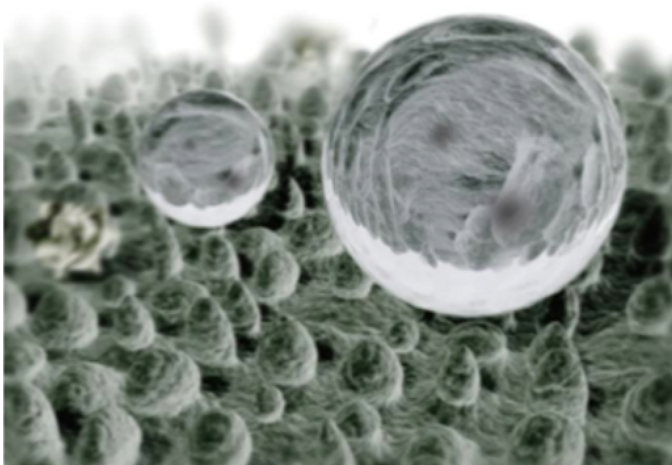


Abordagem passiva. Associa os mecanismos de repelência de água e de sujidade (criação de rugosidade e de repelência): as gotas arrastam consigo as partículas de sujidade o que permite que as superfícies sejam consideradas auto-laváveis. Se fala de superhidrofobicidade quando o ângulos de contacto é superior a 150° .



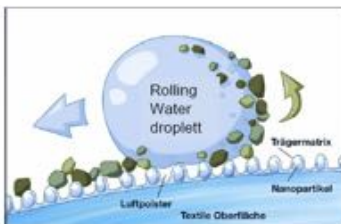
Abordagem ativa. Incorporação de nanopartículas de dióxido de titânio, capazes de reagir com a luz e assim degradar a matéria orgânica de sujidade. Já amplamente utilizada em tintas e superfícies duras, tem grande potencial pela indústria têxtil porque permite manter o carácter hidrofílico e de respirabilidade dos tecidos (.

Nanoacabamentos de autolimpeza

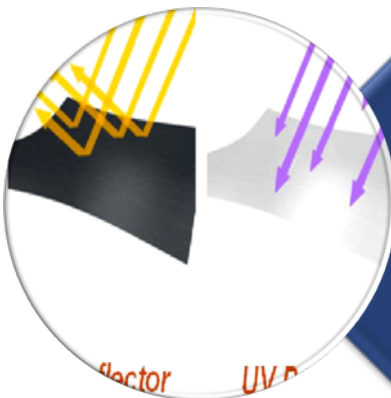


As folhas de lótus são auto-laváveis e superhidrofóbicas devido à combinação de duas características: as ceras de cobertura e as saliências com 10-20 nm de altura e largura. Superfícies duplamente estruturadas com o efeito lótus podem alcançar um ângulo de contacto de 170 °.

Contact area: minimal
Interfacial energy: very low
Consequence:
liquid droplets roll
Particles lay on a fakir's bed

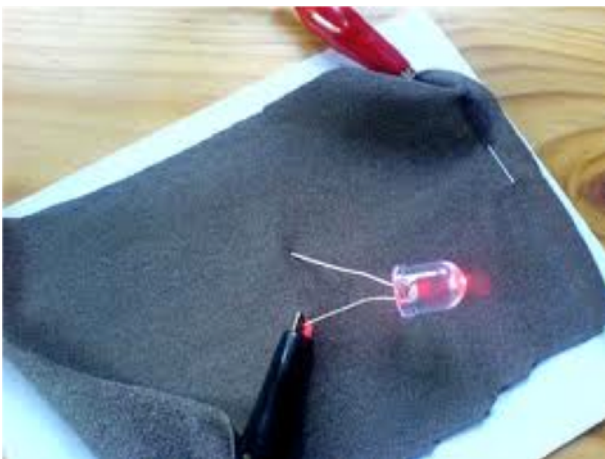


Effect:
Dirt particles on the surface are cleaned off by rolling water droplets



A aplicação de nanopartículas de ZnO em nanocompósitos poliméricos assegurem uma boa ligação ao substrato. Confere boa proteção UV e as partículas não migram, não se degradam à luz UV, melhoram a resistência mecânica e as propriedades ópticas e eléctricas.

Nanoacabamentos condutores



A **condutividade em têxteis** é conseguida por aplicação de compósitos com nanopartículas condutoras ou nanotubos de carbono como revestimento de fibras sintéticas como poliéster, poliamida ou fibras acrílicas.



O revestimento com ZnO, derivados de silício e outros óxidos metálicos são usados para a incorporação de sensores e actuadores e como agente anti-estático em têxteis. Nanocompósitos com polímeros orgânicos condutores como a polianilina também são usados.



Propriedades Mecânicas

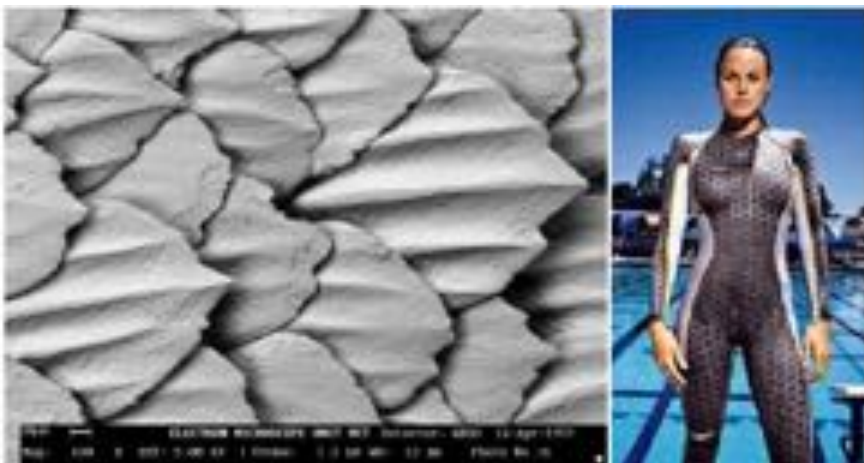


- Aplicando **nanopartículas de Zno** em matriz de polímero acrílico para protecção UV consegue-se menor coeficiente de fricção
- Compósitos com **nanoargilas** são usados para obter materiais com uma elevada resistência mecânica e térmica têxteis sintéticos
- **Nanocompósitos com sílica** organicamente modificada em polipropileno conferem boas propriedades mecânicas
- Adição de **nanotubos de carbono** na matriz fibrosa permite obter boa resistência em fibras biomédicas porosas.

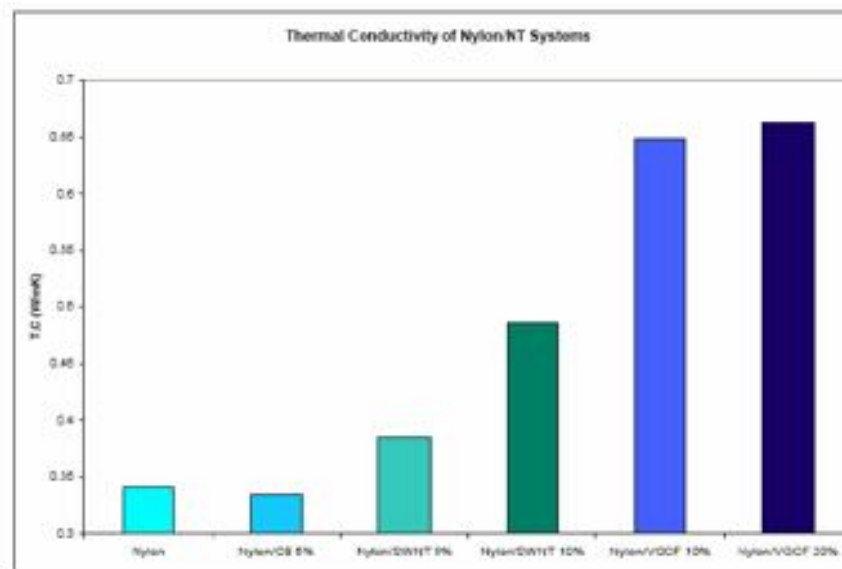


Propriedades Mecânicas

Redução de atritos (escama de tubarão)



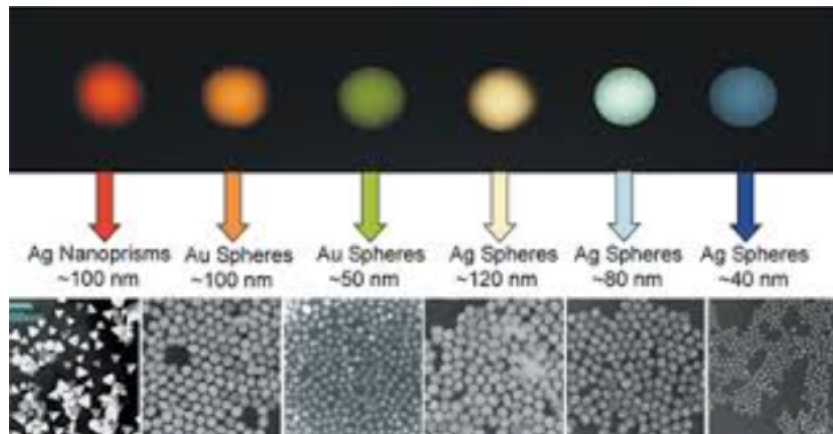
Estabilidade termo-mecânica (tubos de carbono)



Nanotintagem (cor estrutural)



Os pigmentos das asas das borboletas podem produzir apenas amarelo, laranja-amarelo, vermelho, preto e castanho. Verde, azul e violeta vem de camadas em mosaico de nanopartículas separadas por camadas de ar com características diferentes de refração da luz.



As nanopartículas de ouro podem-se ligar ao enxofre dos aminoácidos de cisteína do cabelo e tingir o cabelo em função da sua concentração e agregação. O algodão pode ser tingido de violeta em maneira uniforme com nanopartículas de ouro



Obrigado pela sua atenção!

